



Ana Rita da Silva de Araújo
Licenciada em Conservação e Restauro

Os Livros de Horas (séc. XV) na colecção do Palácio Nacional de Mafra: estudo e conservação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Especialização em documentos gráficos

Orientadora: Doutora Maria João Seixas de Melo, Professora
Associada, FCT/UNL

Co-orientadoras: Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova, Professora
Auxiliar Convidada, FCT/UNL
Mestre Ana Cristina dos Santos Lemos Tomé,
Investigadora do Instituto de Estudos Medievais,
FCSH/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Arguente: Mestre Pedro Redol Lourenço da Silva

Vogais: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Prof. Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova

Mestre Ana Cristina dos Santos Lemos Tomé



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro de 2012



Ana Rita da Silva de Araújo
Licenciada em Conservação e Restauro

Os Livros de Horas (séc. XV) na colecção do Palácio Nacional de Mafra: estudo e conservação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Especialização em documentos gráficos

Orientadora: Doutora Maria João Seixas de Melo, Professora
Associada, FCT/UNL

Co-orientadoras: Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova, Professora
Auxiliar Convidada, FCT/UNL

Mestre Ana Cristina dos Santos Lemos Tomé,
Investigadora do Instituto de Estudos Medievais,
FCSH/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Arguente: Mestre Pedro Redol Lourenço da Silva

Vogais: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Prof. Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova

Mestre Ana Cristina dos Santos Lemos Tomé



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2012

Os Livros de Horas (séc. XV) na colecção do Palácio Nacional de Mafra: estudo e conservação

©Ana Rita Araújo, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às minhas orientadoras Professora Doutora Maria João Melo, Doutora Conceição Casanova e Mestre Ana Lemos, por esta viagem fantástica aos manuscritos do século XV, por me terem permitido enveredar por uma área que me deu tanta satisfação e que possibilitou uma investigação tão dinâmica e multidisciplinar, pelo apoio, orientação e disponibilidade constantes ao longo deste trabalho.

Ao Palácio Nacional de Mafra, na pessoa do Director Dr. Mário Pereira e equipa, pelo facto de terem possibilitado a realização deste trabalho e a confiança e entusiasmo demonstrados.

Agradeço à Doutora Solange Muralha e ao Dr. Marcello Picollo, pela realização das análises de μ -Raman e FORS, respectivamente.

Agradeço ainda as pessoas que me ajudaram ao longo deste trabalho – Eng^a. Ana Margarida Silva, Dr^a. Vanessa Otero, Dr^a. Cristina Montagner, Doutora Isabel Cardoso, Dr^a. Rita Castro, Dr^a Inês Correia, Dr^a Laura Moura e Dr^a Catarina Gonçalves. À D. Ana Maria Martins, pela simpatia e disponibilidade constante.

Aos amigos agradeço pela partilha, pelos momentos de descontração e sorrisos, que fizeram cada momento valer a pena, em especial à Sara, Alexandra, Joana e Tatiana que me acompanharam de perto durante este ano, bem como às restantes colegas de curso.

Para terminar, um agradecimento muito especial aos meus pais, queridos irmãos e ao meu namorado, e eterno amigo, pelo apoio, orgulho e interesse neste caminho percorrido, por acreditarem e me fazerem acreditar.

Obrigada.

Resumo

Três livros de horas, datados do início do século XV e pertencentes à colecção do Palácio Nacional de Mafra, foram estudados por uma equipa multidisciplinar.

Neste trabalho vão ser apresentados os resultados dos estudos dos materiais e técnicas. Uma abordagem multi-analítica revelou a paleta molecular utilizada para criar cor e reuniram-se novas perspectivas na produção destes códices ricamente decorados. A paleta¹ encontra-se de acordo com a datação dos manuscritos. A grande abundância com que o lápis-lazúli e lacas de pau-brasil foram aplicados indicam que possa ser de proveniência francesa, possivelmente a partir de uma oficina francesa, tal como é proposto pelos historiadores de arte da equipa. Além disso, em concordância com uma publicação anterior sobre verdes do século XV-XVI, observou-se a utilização de um verde tipo sulfato de cobre básico, o qual foi usado tanto para criar verdes escuros como claros. Ouro e prata também foram profusamente aplicados; a folha de ouro apresenta erosão devido à sua espessura micrométrica e os fundos de prata exibem uma degradação extensiva e escurecimento.

A análise molecular foi realizada por μ -EDXRF, μ -Raman, μ -FTIR, e FORS. Juntamente com a caracterização espectroscópica, as tintas foram também analisadas por microscopia óptica, permitindo-nos compreender como a cor final é construída (camadas, misturas) assim como os fenómenos de degradação, como o observado nos fundos de prata.

Finalmente, foi realizada uma pesquisa completa sobre o estado de conservação de um dos códices mais deteriorados e planeado um método de conservação e restauro com base no princípio de intervenção mínima. As diferentes opções de tratamento, discutidas pela equipa e com o proprietário, serão apresentadas, bem como a decisão final. Um dos objectivos do processo de conservação era recuperar o equilíbrio que o manuscrito havia perdido ao longo dos séculos, tendo em mente a necessidade de preservar a evidência histórica e toda a sua autenticidade.

Termos Chave: Livro de horas, Iluminuras, Pigmentos, Encadernação

Publicações

O trabalho desenvolvido ao longo da presente dissertação foi divulgado oralmente nas conferências:

MELO, Maria João; LEMOS, Ana; ARAÚJO, Ana Rita; MURALHA, Vânia S. F.; “*O que nos dizem os materiais da cor sobre os Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra?*”; Colóquio Internacional: “Os Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra e a Cultura Artística do Século XV”; Mafra: Palácio Nacional de Mafra, 25 Novembro (2011).

ARAÚJO, Ana Rita; MELO, Maria João; MURALHA, Vânia S. F.; CASANOVA, Conceição; LEMOS, Ana and PICOLLO, Marcello; “*The Books of Hours in the collection of the National Palace of Mafra: Study of materials and Conservation*”; International conference: “2nd International Congress Chemistry for Cultural Heritage”; Istambul/Turquia: 9-12 Julho (2012).

¹ Laca pau-brasil, lápis-lazúli ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \text{Sn}$), vermelhão (HgS), mínio (Pb_3O_4) ouropigmento (As_2S_3), gamboge, amarelo de chumbo e estanho, tipo 1 (Pb_2SnO_4), ouro musivo (SnS_2), índigo, azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), Malaquite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) "langite" ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e negro de carvão (C).

MELO, Maria João; LEMOS, Ana e ARAÚJO, Rita; “*Os materiais e técnicas da iluminura medieval portuguesa. Restauro de um Livro de Horas. Um caso de Estudo*”; Workshop: “O manuscrito Iluminado : da medievalidade à era digital”; Biblioteca Nacional de Portugal, 28 Setembro (2012).

Deste trabalho resultaram também duas publicações escritas:

MELO, Maria João; LEMOS, Ana; ARAÚJO, Ana Rita; MURALHA, Vânia S. F.; “*O que nos dizem os materiais da cor sobre os livros de horas do Palácio Nacional de Mafra?*”, Catálogo dos Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra, Lisboa: Ed. Instituto de Estudos Medievais da FCSH-UNL/Palácio Nacional de Mafra (2012). (em impressão)

MELO, Maria João; OTERO, Vanessa; VITORINO, Tatiana; ARAÚJO, Rita; MURALHA, Vânia S. F.; LEMOS, Ana and PICOLLO, Marcello; “*Three Books of Hours from the 15th century: a multi-analytical and interdisciplinary approach*”, Analyst, (2012). (submetido)

E um poster:

ARAÚJO, Ana Rita; CASANOVA, Conceição; MELO, Maria João; LEMOS, Ana; MURALHA, Vânia S. F. and PICOLLO, Marcello; “*Conservation of a Book of Hours in the Royal Palace of Mafra: Between Technique and Ethics*”. ICOM-CC Graphic Document Working Group; Áustria /Viena: 17-19 Abril (2013).

Abstract

Three Books of Hours from the early fifteenth century and belonging to the collection of the Mafra National Palace were studied by a interdisciplinary team.

This thesis presents the results concerning the study of their materials and techniques. A multi-analytical approach disclosed the full molecular palette used to create colour and gathered new insights in the production of these lavishly decorated codices. The palette² is in agreement with the dating of the manuscripts. The lapis-lazuli and brazilwood lakes were applied with a french provenance, possibly from a french workshop, as proposed by the art historians in the team. Also, it was confirmed the use of a basic copper sulphate green, which was used both to create dark and light greens. Gold and silver were also lavishly applied; gold leaf presents erosion because of its micrometric thickness and the silver backgrounds display an extensive degradation and darkening.

Molecular analysis were carried out by μ -EDXRF, μ -Raman, μ -FTIR and FORS. Together with the spectroscopic investigations, paints were also analyzed by optical microscopy which allows to understand how the final colour is built up (layers, mixtures) and to better understand degradation phenomena such as the one observed in the silver backgrounds.

Finally, a full conservation condition survey of one of the most deteriorated codex was carried out and its conservation-restoration planned on the basis of minimal intervention concept. The different treatment alternatives and options, discussed by the team and with the owner, are presented, as well as the final decision. One of the objectives of the conservation process was to recover the balance that the manuscript had lost over the centuries, keeping in mind the need of preserving the whole historic evidence and its authenticity.

Keywords: Book of hours, Illumination, Pigments, Bookbinding

Publications

The work done in this dissertation was published orally in the following conferences:

MELO, Maria João; LEMOS, Ana; ARAÚJO, Ana Rita; MURALHA, Vânia S. F.; *“O que nos dizem os materiais da cor sobre os Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra?”*; International Conference: “Os Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra e a Cultura Artística do Século XV”; Mafra: National Palace of Mafra, 25 November (2011).

ARAÚJO, Ana Rita; MELO, Maria João; MURALHA, Vânia S. F.; CASANOVA, Conceição; LEMOS, Ana and PICOLLO, Marcello; *“The Books of Hours in the collection of the National Palace of Mafra: Study of materials and Conservation”*; International conference: “2nd International Congress Chemistry for Cultural Heritage”; Istanbul/Turkey: 9-12 July (2012).

MELO, Maria João; LEMOS, Ana e ARAÚJO, Rita; *“Os materiais e técnicas da iluminura medieval portuguesa. Restauro de um Livro de Horas. Um caso de Estudo”*; Workshop: “O

² Brazilwood lake, lapis lazuli ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \text{S}_n$), vermilion (HgS), minium (Pb_3O_4) orpiment (As_2S_3), gamboge, lead-tin yellow type I (Pb_2SnO_4), mosaic gold (SnS_2), indigo, azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) basic copper sulphate ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), white lead ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) and carbon black (C).

manuscrito Iluminado : da medievalidade à era digital”; Biblioteca Nacional de Portugal, 28 Setembro (2012).

This work also resulted in the following written publications:

MELO, Maria João; LEMOS, Ana; ARAÚJO, Ana Rita; MURALHA, Vânia S. F.; “*O que nos dizem os materiais da cor sobre os livros de horas do Palácio Nacional de Mafra?*”, Catálogo dos Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra, Lisbon: Ed. Instituto de Estudos Medievais da FCSH-UNL/National Palace of Mafra (2012). (in press)

MELO, Maria João; OTERO, Vanessa; VITORINO, Tatiana; ARAÚJO, Rita; MURALHA, Vânia S. F.; LEMOS, Ana and PICOLLO, Marcello; “*Three Books of Hours from the 15th century: a multi-analytical and interdisciplinary approach*”, Analyst, (2012). (subject)

And one poster:

ARAÚJO, Ana Rita; CASANOVA, Conceição; MELO, Maria João; LEMOS, Ana; MURALHA, Vânia S. F. and PICOLLO, Marcello; “*Conservation of a Book of Hours in the Royal Palace of Mafra: Between Technique and Ethics*”. ICOM-CC Graphic Document Working Group; Austrian /Vienna: 17-19 April (2013).

Índice de Matérias

1. Introdução	1
1.1 Um breve olhar sobre o Livro de Horas	1
1.2 O conteúdo do Livro de Horas.....	3
1.3 A paleta das iluminuras do século XV	3
1.4 Os Livros de Horas (séc. XV) na coleção do Palácio Nacional de Mafra	4
2. Resultados e discussão.....	7
2.1 Caracterização dos materiais e técnicas dos manuscritos	7
2.2 Colorantes	8
2.3 Aditivos	16
2.4 Ligantes	16
2.5 Outros materiais	17
2.6 Síntese de um sulfato de cobre básico	19
2.7 Conservação do manuscrito 24.....	20
2.7.1 Diagnóstico do estado de conservação	20
2.7.2 Tratamento	22
2.7.3 Conservação Preventiva	27
3. Conclusões Finais.....	29
4. Bibliografia.....	31
5. Anexos.....	35
Anexo I - Tabela signos do zodíaco.....	35
Anexo II – Técnicas de análise	36
Anexo III – Biblioteca espectral.....	45
Anexo IV – Ficha de diagnóstico do estado de conservação	52
Anexo V – Protótipo.....	63
Anexo VI – Tratamento	64
Anexo VII – Testes de colorimetria	64
Anexo VIII – Acondicionamento	66
Anexo IX – Paleta dos Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra	66

Índice de Figuras

Figura 1.1: PNM, fl153, <i>Santa Ana ensinando a Virgem a ler e doadora</i> , ms24, 2ª metade do séc. XV.	1
Figura 1.2: PNM, Livro de horas manuscrito 22. Aberto na oração de Pentecostes. Este é um livro de horas ao uso de Paris e data de 1400-1420.	5
Figura 1.3: PNM, Livro de horas manuscrito 23. Aberto no fl 129 com o brasão da família <i>Boufflers</i> . Este é um livro de horas ao uso de Amiens e data de 1410-1430. Os fólhos adicionados posteriormente datam do século XVII.	5
Figura 1.4: PNM, Livro de horas manuscrito 24. Aberto no ofício dos defuntos. Este é um livro de horas ao uso de Autun (!) e data de ca de 1420-1470.	6
Figura 2.1: Detalhe da túnica de Virgem, no fl74, ms22.	8
Figura 2.2: Espectro de μ -EDXRF e detalhe da mistura de vermelhão e mínio, aplicada no manto da figura do fl13, ms24.	9
Figura 2.3: Espectros de infravermelho do fl46, ms23 (linha preta) e gamboge (linha amarela), e detalhe da cor amarela de aplicada no fl46 do ms23.	10
Figura 2.4: Detalhe do fundo de prata do fl60, ms24.	10
Figura 2.6: Espectro de μ -EDXRF e detalhe do azul de lápis-lazúli e azurite, presente nas folhas de acanto do fl116v do ms24.	11
Figura 2.5: Detalhe da cor aplicada na entrada da igreja, fl116v, ms24.	11
Figura 2.7: Detalhe da cor verde do manto, fl74, ms22.	11
Figura 2.8: Espectro de μ -Raman e detalhe de um sulfato de cobre básico da iluminura do fl59 do ms22.	12
Figura 2.9: Detalhe da construção da cor aplicada na carnação, fl22, ms22.	13
Figura 2.10: Detalhe da construção dos rosas de pau-brasil nos ms22 e 24: velatura transparente sobre folha de ouro (esquerda), carmim translucido (centro) e rosa opaco (direita)..	14
Figura 2.11: Detalhe das auréolas do fl74, ms22 (esquerda), detalhe da preparação branca do ouro no fl76v, ms22 (centro), e detalhe da preparação ocre do ouro no fl76v, ms22 (direita)... ..	15
Figura 2.12: Espectros de infravermelho do ligante do fl24, do ms23 (linha preta) e ligante de goma mesquita (linha laranja).	17
Figura 2.14: Espectros de μ -EDXRF e detalhes da tinta de escrever do fl50 (esquerda) e fl2 (direita) do ms23.	18
Figura 2.13: Espectro de μ -EDXRF e detalhe da tinta de escrever do fólio 58 do manuscrito 22.	18

Figura 2.15: Espectros de μ -EDXRF e detalhes da tinta de escrever do fl27 (esquerda) e fl112 (direita) do ms24.	19
Figura 2.16: Espectro de μ -EDXRF e detalhe da tinta de escrever do fl153 do ms24.	19
Figura 2.17: Espectros de Raman: a) cor verde no fl116v, ms24; b) cor verde no fl74, ms22; c) padrão brochantite em pó (c).	20
Figura 2.18: Limpeza dos f3lios com pincel japon3s (esquerda), seguido de <i>smoke sponge</i> (centro) e remoç3ode colas incrustadas com bisturi/esp3tula (direita).	24
Figura 2.19: Limpeza localizada com 50% H_2O e 50% CH_3CH_2OH	24
Figura 2.20: Limpeza das guardas com <i>smoke sponge</i> (esquerda), seguido de uma limpeza qu3mica com 3gua normal e quente (<40 $^{\circ}$) (centro) e por fim, limpeza qu3mica com 3gua de hidr3xido de c3lcio (direita).	25
Figura 2.21: Reforço da guarda com papel japon3s e cola de amido.	25
Figura 2.22: Reforço dos festos (dos bif3lios interiores) e margens com colag3nio e cola de amido (esquerda) e reforço dos festos (dos bif3lios exteriores) com pergaminho e cola de amido (direita).	26
Figura 2.23: Abertura da encadernaç3o para criar espaço para o corpo do livro e aplicaç3o de Klucel G.	26
Figura 2.24: Interior da lombada antes da aplicaç3o de Klucel G e esp3tula/bisturi (acima) e depois da aplicaç3o (abaixo).	26
Figura II.1: PNM, ms22, fl22, <i>A Anunciaç3o</i> , 1400-1410 (esquerda) e ms22, fl58, 1400-1410 (direita). Mapeamentos das an3lises: XRF (•), Raman (•) e FTIR (•).	37
Figura II.2: PNM, ms22, fl59, <i>David em oraç3o</i> , 1400-1410 (esquerda) e ms22, fl71v, <i>A Crucifix3o</i> , 1400-1410 (direita). Mapeamentos das an3lises: XRF (•) e Raman (•).	38
Figura II.3: PNM, ms22, fl74, Pentecostes, 1400-1410 (esquerda) e ms22, fl76v, O Oficio dos defuntos, 1400-1410 (direita). Mapeamentos das an3lises: XRF (•), Raman (•), FTIR (•) e FORS (•).	38
Figura II.4: PNM, ms23, fl1v, s3culo XVII (esquerda) e ms23, fl2, s3culo XVII (direita). Mapeamentos das an3lises: XRF (•) e Raman (•) e FTIR (•).	39
Figura II.5: PNM, ms23, fl3v, s3culo XVII (esquerda) e ms23, fl16, <i>A pecadora arrependida</i> , s3culo XVII (direita). Mapeamentos das an3lises: XRF (•) e Raman (•).	39
Figura II.6: PNM, ms23, fl24, <i>A Virgem no tear e anjo</i> , 1410-1430 (esquerda) e ms23, fl41, s3culo XVII (direita). Mapeamentos das an3lises: XRF (•), Raman (•) e FTIR (•).	40

Figura II.7: PNM, ms23, fl46, século XVII (esquerda) e ms23, fl50, 1410-1430 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (•) e FTIR (•).	40
Figura II.8: PNM, ms23, fl88v, século XVII (esquerda) e ms23, fl128v, século XVII (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•).....	41
Figura II.9: PNM, ms23, fl129, Brasão dos <i>Boufflers</i> , 1450-1470 (esquerda) e ms24, fl13, <i>S. João Evangelista</i> , Ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (•) e FTIR (•).....	41
Figura II.10: PNM, ms24, fl17v, <i>A Virgem com o Menino e doadora com as suas filhas</i> , Ca.1420 (esquerda) e ms24, fl27, <i>A Anunciação</i> , Ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (•) e FTIR (•).	42
Figura II.11: PNM, ms24, fl53, <i>A Natividade</i> , Ca.1420 (esquerda) e ms24, fl60, <i>O Anúncio aos pastores</i> , Ca.1420 (esquerda). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (•), FTIR (•) e FORS (•).	42
Figura II.12: PNM, ms24, fl65v, <i>A Adoração dos Reis Magos</i> , Ca.1420 (esquerda) e ms24, fl70v, <i>A Apresentação no Templo</i> , Ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (•).....	43
Figura II.13: PNM, ms24, fl75v, <i>Fuga para o Egito</i> , Ca.1420 (esquerda) e ms24, fl90, <i>David em oração</i> , Ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (•).	43
Figura II.14: PNM, ms24, fl105v, 1470 (esquerda) e ms24, fl112, <i>Pentecostes</i> , 1470 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (•).....	44
Figura II.15: PNM, ms24, fl116v, <i>O cortejo fúnebre</i> , Ca.1420 (esquerda) e ms24, fl153, <i>Santa Ana ensinando a Virgem a ler e doadora</i> , 2ª metade do séc.XV (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (•), FTIR (•) e FORS (•).	44
Figura III.1: Espectro de FTIR de goma guta da base de dados do DCR.....	45
Figura III.2: Espectro de FTIR de lápis-lazúli da base de dados do DCR.....	45
Figura III.3: Espectro de FTIR de azurite da base de dados do DCR.	45
Figura III.4: Espectro de FTIR de malaquite da base de dados do DCR.	45
Figura III.5: Espectro de FTIR de branco de chumbo do ms23, fl24.	46
Figura III.6: Espectro de FTIR de negro de carvão da base de dados do DCR.	46
Figura III.7: Espectro de FTIR de carbonato de cálcio da base de dados do DCR.	46
Figura III.8: Espectro de FTIR de gesso da base de dados do DCR.	46
Figura III.9: Espectro de FTIR de goma-arábica da base de dados do DCR.	46

Figura III.10: Espectro de FTIR de fio de seda do ms22, fl76v.....	46
Figura III.11: Espectro de Raman de vermelhão da base de dados do DCR.....	47
Figura III.12: Espectro de Raman de mínio da base de dados do DCR.	47
Figura III.13: Espectro de Raman de ouro musivo da base de dados do DCR.	47
Figura III.14: Espectro de Raman de amarelo de chumbo e estanho da base de dados do DCR... ..	47
Figura III.15: Espectro de Raman de ouropigmento da base de dados do DCR.	47
Figura III.16: Espectro de Raman de gamboge da base de dados do DCR.	47
Figura III.17: Espectro de Raman de �pis-lazúli da base de dados do DCR.....	48
Figura III.18: Espectro de Raman de �ndigo da base de dados do DCR.	48
Figura III.19: Espectro de Raman de azurite da base de dados do DCR.	48
Figura III.20: Espectro de Raman de malaquite da base de dados do DCR.	48
Figura III.21: Espectro de Raman de langite da base de dados do DCR.	48
Figura III.22: Espectro de Raman de branco de chumbo da base de dados do DCR.	48
Figura III.23: Espectro de Raman de negro de carvão da base de dados do DCR.	49
Figura III.24: Espectro de Raman de calcite da base de dados do DCR.....	49
Figura III.25: Espectro de Raman de gesso da base de dados do DCR.	49
Figura III.26: Espectro FORS de vermelhão do ms24, fl116v.	49
Figura III.27: Espectro de FORS de mínio do ms22, fl60.....	49
Figura III.28: Espectro de FORS de �pis-lazúli do ms22, fl22.	50
Figura III.29: Espectro de FORS de azurite do ms24, fl60.....	50
Figura III.30: Espectro de FORS de malaquite do ms24, fl60.	50
Figura IV.1: Fio de linho/cânhamo do fio de costura.	53
Figura IV.2: Fio de seda da tranchefila amarela.	53
Figura IV.3: Fio de linho/cânhamo da tranchefila vermelha.	53
Figura IV.4: Fio de seda, em luz polarizada, da tranchefila verde.	54
Figura IV.5: Fio de linho/cânhamo dos nervos.....	54
Figura IV.6: Detalhe da cobertura da encaderna�o do ms24.	54

Figura IV.7: Fio de linho/cânhamo do cartão das pastas.	54
Figura IV.8: Fibras do cartão das pastas com ausência de sais de alumínio (esquerda) e amido (direita).....	55
Figura IV.9: Fibras de linho/cânhamo (esquerda) das guardas com presença de sais de alumínio (centro) e ausência de amido (direita).....	57
Figura IV.10: Marca de água da primeira guarda-volante.	57
Figura IV.11: Marcas de água da primeira guarda volante-espelho. A marca b) pertence às referências dos papéis de produção genovesa. As marcas c) “Quattro cerchi tangenti”, 1323, e d) “Scudo di Genova”, 1629-1675, pertencem às filigranas do arquivo Gênova	57
Figura IV.12: Marca de água da última guarda-volante, semelhante ao brasão da bandeira monárquica Portuguesa [3].	57
Figura IV.13: Marcas de água, flor-de-lis coroada, da última guarda volante-espelho.	57
Figura IV.14: Desgaste e lacunas na frente e verso da encadernação do manuscrito 24.....	59
Figura IV.15: Deformação e lacunas visíveis no pé (esquerda) e lacunas e desgaste na lombada do manuscrito 24 (direita).	59
Figura IV.16: Orifícios na zona do festo, originados pela passagem da costura. Manuscrito aberto no fólio 36.	61
Figura IV.17: Rasgões nas margens do fólio e quebra da costura. Manuscrito aberto no fólio 138..	61
Figura IV.18: Fólio truncado. Manuscrito aberto no fólio 15.	61
Figura IV.19: Cadernos soltos com ausência de costura. Manuscrito aberto no fólio 90.	61
Figura IV.20: Sujidade superficial nas guardas. Manuscrito aberto na última guarda.	61
Figura IV.21: Desgaste e rasgões na guarda. Manuscrito aberto na primeira guarda-volante. .	61
Figura IV.22: Espectro de FTIR de uma cola de origem animal (*) encontrada nos festos dos fólhos e charneira da encadernação.....	62
Figura IV.23: Insecto encontrado morto entre os fólhos do manuscrito. Foi identificado como sendo uma mosca-doméstica	62
Figura IV.24: Detalhe do destacamento da camada pictórica da iluminura do fl17v, ms24 (esquerda) e do fundo de prata escurecido do fl90, ms24 (direita).....	62
Figura V.1: Costura tipo (francesa) sobre nervos (esquerda) e tranchefila do protótipo (direita)	63

Figura V.2: Desbaste da pele da encadernação (esquerda) e resultado final do protótipo (direita).....	63
Figura VII.1: Mapeamento dos testes de colorimetria antes e após intervenção de limpeza no verso da última guarda (espelho-volante).	65
Figura VII.2: Mapeamento dos testes de colorimetria antes e após intervenção de limpeza na frente da última guarda (espelho-volante).	65
Figura VIII.1: Caixa de acondicionamento em cartão <i>acid-free</i> do manuscrito 24.	66
Figura IX.1: Paleta dos livros de horas 22, 23 e 24 do Palácio Nacional de Maфра.	66

Índice de Tabelas

Tabela I.1: Informação sobre os signos do zodíaco, cotidiano do trabalho do campo e da vida dos nobres.	35
Tabela IV.1: Estado de conservação da encadernação.....	58
Tabela IV.2: Estado de conservação da linha de costura.	58
Tabela IV.3: Estado de conservação da linha de costura.	58
Tabela IV.4: Estado de conservação da costura dos cadernos.	59
Tabela IV.5: Estado de conservação dos fólhos e guardas.	60
Tabela IV.6: Estado de conservação das tintas.	60
Tabela V.1: Fases da execução do protótipo.....	63
Tabela VI.1: Fases do tratamento realizado.	64
Tabela VII.1: Resultados dos parâmetros CIELab de nove áreas das guardas em papel, antes e após a limpeza mecânica e química.	64

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

PNM	Palácio Nacional de Mafra
μ -EDXRF	Micro-fluorescência de raios-X dispersiva de energias
μ -Raman	Micro-espectroscopia de Raman
FORS	Espectroscopia em reflectância por fibras ópticas
μ -FTIR	Micro-espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
fl	Fólio
ms	Manuscrito
ΔL^*	Varição da luminosidade
Δb^*	Varição da saturação
T	Temperatura
HR	Humidade relativa

1. Introdução

A presente tese de mestrado tem como objectivo apresentar o resultado do estudo de três livros de horas franceses, manuscritos cofre 22, 23 e 24, datados do início do século XV e pertencentes à colecção do Palácio Nacional de Mafra (PNM), visando:

- (i) a identificação dos materiais e técnicas de construção da cor utilizados nestes livros de horas e aprofundar o estudo de dois dos pigmentos mais utilizados pelos iluminadores parisienses dos princípios de Quatrocentos: a laca de pau-brasil e o lápis-lazúli;
- (ii) avaliar o estado de conservação do códice mais deteriorado e propor um plano de conservação e restauro.

através de uma abordagem interdisciplinar entre historiadores de arte, curadores, cientistas e conservadores. Deste modo, a vertente da contextualização histórica, codicológica e iconográfica, levada a cabo no âmbito da tese de doutoramento da Mestre Ana Lemos, conjugou-se com a análise dos materiais e técnicas empregues na produção das iluminuras dos códices para o estado de conservação e valorização deste património. Para a caracterização analítica dos materiais, recorreu-se a técnicas não destrutivas, *in situ*: de micro-fluorescência de raios-X dispersiva de energias (μ -EDXRF), micro-espectroscopia de Raman (μ -Raman), e espectroscopia em reflectância por fibras ópticas (FORS) e, quando necessário, micro-espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (μ -FTIR)

A informação obtida permitiu construir a "paleta molecular" dos livros de horas da colecção PNM. Relativamente à intervenção de conservação de um dos manuscritos, restituiu-se o equilíbrio que este havia perdido ao longo dos séculos, sem esquecer a necessidade de preservar a evidência histórica e toda a sua autenticidade.

1.1 Um breve olhar sobre o Livro de Horas

Um livro de horas é um manuscrito composto por um conjunto de textos devocionais, destinado aos leigos, que tem a sua origem no Breviário³ (um dos livros litúrgicos utilizados pelos monges), distinguindo-se deste pela independência do ciclo litúrgico. Portáteis e fáceis de utilizar, reflectem a nova forma de pensamento da sociedade medieval do século XIV, a *Devotio Moderna*, permitindo uma relação direta com Deus, na intimidade do lar. Esta individualização da experiência religiosa fomenta o aumento de imagens piedosas, tornando-se o livro de horas um veículo privilegiado da expressão artística [1,2].



Figura 1.1: PNM, fl153, *Santa Ana ensinando a Virgem a ler e doadora*, ms24, 2ª metade do séc. XV.

³ Segundo J. P. Harthan [70] o Breviário, difundido é constituído por um conjunto de textos que, desde essa época, poucas alterações sofreu, a saber: o calendário, o *Ordinarium* (Ordinário), o *Psautier* (Saltério), o *Proprium temporale* (Próprio do tempo), o *Sanctorale* (Santoral), o *Communale* (Comunal), e um certo número de preces e orações suplementares. Victor Leroquais [3,71], diz ser este o manuscrito oficial da oração litúrgica, com o texto estabelecido, editado, controlado e, se necessário, revisto pela própria Igreja [74].

Neste período, o indivíduo entra no espaço que antes era reservado ao sagrado, sendo comum a representação do(s) encomendador(es), ajoelhado(s) e de mãos juntas, perante a figura da Virgem com o Menino, de Santa Ana com a Virgem (fólio 153, manuscrito 24), ou dos seus santos de devoção (ver figura 1.1).

Segundo Roger S. Wieck [1] “*um Livro de Horas é uma catedral que se pode segurar nas mãos (...)* uma elaborada catedral gótica de orações e imagens”

Reflexo da devoção privada do seu encomendador, mas também do seu estatuto social e económico, o livro de horas era cuidadosamente utilizado pelo seu proprietário, que o guardava num cofre envolto num tecido brocado. Deixado em testamento, conservava-se na família durante várias gerações [2,3]. Por esta razão, muitos exemplares de livros de horas chegaram até aos nossos dias. Este manuscrito (com excepção da Bíblia) foi o mais reproduzido durante a Idade Média, podendo ser considerado como um *best-seller*. [1,2]

Se o Breviário era produzido nos *scriptoria* (oficinas situadas nas igrejas e mosteiros), pelos próprios monges, já o livro de horas era executado por artistas em ateliês/oficinas, localizados em centros urbanos [1]. A crescente procura destes livros de orações em finais do século XIV e no decorrer do século XV, resultado da *Devotio Moderna*, leva a um aumento da sua produção. Os ateliês eram dirigidos por um mestre que tinha sob a sua alçada um grupo de artistas que executava as encomendas, cabendo ao artista principal a execução das iluminuras mais importantes [2]. No entanto, em ambos os casos, *scriptoria* e ateliês/oficinas, as técnicas utilizadas na produção de livros eram semelhantes [1,2].

A qualidade dos materiais e a quantidade de iluminuras variava consoante as posses económicas bem como o estatuto social do seu encomendador. Os livros de horas mais ricos podiam conter a aplicação de pigmentos muito caros tais como o lápis-lazúli e a folha de ouro e/ou prata [1,2], situação verificada nos manuscritos 22 e 24, em que se observa a presença do mineral, e nos manuscritos 23 e 24, que incluem a utilização de folha de prata na sua decoração. Se a aplicação da folha de ouro e/ou prata nas iluminuras se verifica apenas nos livros mais luxuosos, já a utilização do ouro nas iniciais e para destacar as festas mais importantes no calendário decorre de uma prática comum.

Os livros de horas fornecem informação relativamente à sua região de proveniência mas também sobre o encomendador, através do calendário, do sufrágio dos santos, bem como pela representação de brasões. No manuscrito 23 podemos observar, no fólio 129, o brasão dos *Boufflers* e ao longo do ofício da Virgem, a representação de duas figuras abraçadas vestindo túnicas com o brasão de *Pierre de Boufflers* e *Isabeau de Neusville* indicando assim a união entre as duas famílias.

No texto predominava o uso do preto (tinta ferrogálica), sendo também aplicada a cor vermelha e/ou azul para destacar os títulos e iniciais, mas igualmente as divisões no interior de cada um dos ofícios. Ainda no texto, também são comuns os fins-de-linha que podem apresentar as cores: rosa, azul, vermelho e/ou ouro [2]. Nas iluminuras, as cores revestem de um código próprio. Estas permitem-nos, por exemplo, identificar certas figuras importantes como é o caso da Virgem, que é,

regra geral, representada com uma túnica e/ou um manto azul. Nos manuscritos mais luxuosos, o artista utilizava o lápis-lazúli reforçando assim a importância desta figura [3,4].

1.2 O conteúdo do Livro de Horas

Os livros de horas são compostos por um conjunto de textos, essenciais e secundários, que, regra geral, seguem uma determinada ordem⁴. Abrem, geralmente, pelo calendário, que pode ou não, ser iluminado. Quando recebe iluminuras estas retratam o quotidiano do trabalho do campo e da vida dos nobres bem como os signos do zodíaco (ver Anexo I). Seguem-se, usualmente, as Lições do Evangelho, as Horas da Virgem, que contêm uma série de orações correspondentes às horas canónicas, (Matinas, Laudes, Prima, Terça, Sexta, Nona, Vésperas e Completas), as Horas da Cruz e do Espírito Santo, as orações dedicadas à Virgem (*Obsecro te* e *O intemerata*), os Salmos Penitenciais e a Ladainha dos Santos, o Ofício dos Defuntos e por fim, os Sufrágios, orações dedicadas aos santos e que variam consoante a região e/ou a devoção do seu encomendador [1].

Entre os textos secundários, para além das orações *Obsecro te* e *O intemerata*, entre outras, um livro de horas pode conter orações de devoção privada, como é o caso da oração à Virgem no manuscrito 23 (fólio 88v), escrita em francês, na qual a encomendadora pede proteção para o seu marido e filhos [5]. Os textos, essenciais e secundários, vão personalizar o livro de horas, expressar costumes locais e devoções do encomendador. A prática dos diferentes ateliês reflecte-se na ornamentação das margens e nas iluminuras [1].

1.3 A paleta das iluminuras do século XV

Os resultados obtidos no presente estudo podem ser confrontados com o conhecimento dos materiais e técnicas da iluminura medieval (século XIV-XV), consultada em importantes fontes escritas, nomeadamente *De arte illuminandi* [6]; o tratado português, *O livro de como se fazem as cores* [7]; e o *Manuscritos de Jehan Le Begue* [8]. Também por consulta de muitos textos de carácter científico sobre manuscritos iluminados [9-19]; e, apesar de ainda escassos, estudos sobre a caracterização dos materiais da cor utilizados nas iluminuras de livros de horas dos ateliês/oficinas parisienses do século XV, nomeadamente, os mestres de Bedford, Orose e Boucicaut, responsáveis pela produção de alguns dos mais luxuosos e famosos livros de horas [20-23].

Os pigmentos dos tratados e publicações estão em concordância, sendo possível propor uma paleta rica e de pigmentos variados, utilizada nas iluminuras do século XIV-XV:

Azuís: Entre os pigmentos azuis, encontra-se o luxuoso e muito utilizado lápis-lazúli ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_n$), a azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), e o índigo.

⁴ Embora o conjunto de textos obedeça a uma ordem sequencial, Victor Leroquais [71], Roger S. Wieck [72] e J. P. Harthan [70], concordam que no início destes livros, a seguir ao calendário, se sigam os Evangelhos, no entanto, discordam na organização sequencial dos ofícios e orações. Enquanto o segundo coloca as Horas da Virgem, o Ciclo da Paixão, as Horas da Cruz e as Horas do Espírito Santo continuadas pelas orações à Virgem, *Obsecro te* e *O intemerata*, já o terceiro fixa o lugar das orações à Virgem após a sequência dos Evangelhos, apresentando em seguida a mesma ordem [70].

Verdes: Para a obtenção da cor verde era utilizado o verde de malaquite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e o verdigris ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). De referir que era comum a realização de misturas de pigmentos azuis e amarelos.

Amarelos: Os pigmentos amarelos mais utilizados foram o amarelo de chumbo e estanho (Pb_2SnO_4), e ainda o ouropigmento (As_2S_3), ouro musivo (SnS_2) e o amarelo de ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Vermelhos: O vermelhão (HgS) foi bastante utilizado.

Laranjas: Vermelho de chumbo (Pb_3O_4).

Rosas e carmins: Para a construção de cores rosas, a laca de pau-brasil foi o corante de eleição, podendo ser aplicada sobre o vermelhão e mínio. Também foram utilizadas lacas a partir de insectos vermelhos, como a *Kerria laca*, goma laca, kermes e cochinilla [24-26].

Castanhos: Na obtenção dos castanhos, a terra de siena foi o mais utilizado, podendo também realizar-se misturas com os restantes pigmentos da paleta.

Cinzas: As cores cinzas eram maioritariamente obtidas a partir de branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e negro de carvão (C).

Decorações metálicas: a utilização de ouro (Au) foi bastante comum, podendo também ser utilizado a prata (Ag). [20]

1.4 Os Livros de Horas (séc. XV) na coleção do Palácio Nacional de Mafra

Neste trabalho foram estudados três dos oito manuscritos da coleção de livros de horas quatrocentistas conservados no cofre da biblioteca do Palácio Nacional de Mafra. O edifício de Mafra foi mandado construir por D. João V, em 1713, pelo traço do arquitecto Ludovice, tendo sido terminado em 1730 [27]. A Biblioteca representa o conhecimento e a mentalidade do século XVIII, abrangendo um vasto conjunto de obras das áreas científico/cultural. Não existem registos de encomenda e/ou compra desta colecção de livros de horas, sendo apenas possível propor uma data de entrada destas obras, com base em dois catálogos sobre a política de aquisições e organização do acervo, datados de 1775 e 1819 [28].

De origem francesa, estes livros de horas apresentam características diferentes, tanto ao nível da decoração dos fólhos como nos materiais de que são feitas as cores. Seleccionaram-se os manuscritos 22, 23 e 24 como representativos para este estudo dos materiais da cor, sendo, do ponto de vista material o 22 e o 24 os mais luxuosos da coleção. Ao nível das encadernações, estas são posteriores e provavelmente produzidas em Portugal, com características remetentes para o final do século XVIII e início do século XIX. Esta análise teve como objetivo a identificação dos materiais e técnicas de produção da cor, proporcionando a elaboração de uma paleta, possível elemento de caracterização de um determinado ateliê ou artista. O estudo foi centrado sobre duas cores, o rosa e o azul, dois dos pigmentos mais utilizados pelos iluminadores parisienses do século XV, a saber o pau-brasil e o lápis-lazúli, tendo por base o estudo levado a cabo pelos colegas franceses [20-23].

Esta análise permite, assim, estabelecer uma comparação dos nossos resultados com os obtidos pela equipa de especialistas⁵ sobre as iluminuras de manuscritos parisienses de inícios do século XV.

Manuscrito 22

Livro de horas ao uso de Paris, datado de 1400-1420⁶ (ver Figura 1.2). Texto de 19 linhas, escrito em latim e em francês. Medidas: 205 x 150 x 43 mm. Número de fólios: 124 fólios de pergaminho, dos quais se analisaram os fólios 16, 58, 59, 71v, 74 e 76v (ver Anexo II, secção II.1). O manuscrito tem no total cinco iluminuras sobre um texto de 10

linhas: fólios 22 (*A Anunciação*), 59 (*David em oração*), 71v (*A Crucifixão*), 74 (*Pentecostes*), e 76v (*O ofício dos defuntos*). Margens ornadas de finos *rinceaux*, folhas trilobadas, folhinhas com espinhos e pequenas flores. Iniciais sobre um campo de *or bruni* que se encontra ornamentado com pequenas folhas, algumas de vinha.



Figura 1.2: PNM, Livro de horas manuscrito 22. Aberto na oração de Pentecostes. Este é um livro de horas ao uso de Paris e data de 1400-1420.

Manuscrito 23

Livro de horas de *Boufflers*⁷ ao uso de Amiens (ver Figura 1.3). O *corpus original* deste manuscrito data de 1410-1430, e os fólios, adicionados posteriormente, do século XVII⁸. Medidas: 200 x 150 x 40 mm. Número de fólios: 129 fólios de pergaminho, com textos de 16 linhas, escritos em latim e em francês. Destes, analisaram-se os fólios 1v, 2, 3v, 16 (*A pecadora arrependida*), 24 (*A Virgem no tear e anjo*), 41, 46, 50, 88v, 128v e 129 (*Brasão dos Boufflers*) (ver Anexo II, secção II.1). O *corpus original* do manuscrito apresenta margens ornamentadas com finos *rinceaux*, folhas trilobadas, folhinhas com espinhos e pequenas flores e acantos. Iniciais sobre um campo de *or bruni* ornado com pequenas folhas e flores.



Figura 1.3: PNM, Livro de horas manuscrito 23. Aberto no fl 129 com o brasão da família *Boufflers*. Este é um livro de horas ao uso de Amiens e data de 1410-1430. Os fólios adicionados posteriormente datam do século XVII.

⁵ Equipa composta por Patricia Roger (investigadora no laboratório de “recherche sur les archéomatériaux”, no CNRS de Orleães), Inès Villela-Petit (arquivista paleógrafa, conservadora do património e historiadora da arte) e Solène Vandroy (assistente de conservação no serviço de arqueologia de Boulogne sur Mer).

⁶ Análise e datação proposta por Ana Lemos e confirmada por Roger Wieck.

⁷ Mais precisamente, de Pierre de *Boufflers*, pertencente a uma das famílias nobres de França tendo combatido ao lado do futuro rei Luís XI contra a ocupação dos ingleses [73].

⁸ Análise e datação proposta por Ana Lemos e confirmada por Roger Wieck.

Manuscrito 24

Livro de horas ao uso de Autun (!), datado de ca. de 1420 e ca. de 1470⁹ (fólios 39v, 112 e 153) (ver Figura 1.4). Este manuscrito mede 197 x 135 x 50 mm. Tem 181 fólhos, de pergaminho, com texto de 14 linhas, escritos em latim e em francês. Possui 14 fólhos com iluminuras sobre um texto de três, quatro, ou cinco linhas, três das quais de datação posterior. Foram analisados os fólhos 112 (*Pentecostes*, ca. 1450-70) e o 153 (*A Santa Ana ensinando a Virgem a ler e doadora*, 2ª metade do século XV). Foram analisados os fólhos 13 (*S. João Evangelista*), 17v (*A Virgem com o Menino e doadora com as suas filhas*), 27 (*A Anunciação*), 53 (*A Natividade*), 60 (*O Anúncio aos pastores*), 65v (*A Adoração dos Reis Magos*), 70 (*A Apresentação no Templo*), 75v (*Fuga para o Egípto*), 90 (*David em oração*) e 116v (*O cortejo fúnebre*) (ver Anexo II, secção II.1). No *corpus original* do manuscrito, as margens são ornamentadas de finos *rinceaux*, folhas trilobadas, folhinhas com espinho, pequenas flores e acantos. Iniciais sobre um campo de *or bruni* ornamentado com pequenas folhas, flores e vasos.



Figura 1.4: PNM, Livro de horas manuscrito 24. Aberto no ofício dos defuntos. Este é um livro de horas ao uso de Autun (!) e data de ca de 1420-1470.

⁹ Análise e datação proposta por Ana Lemos e confirmada por Roger Wieck.

2. Resultados e discussão

2.1 Caracterização dos materiais e técnicas dos manuscritos

Procurou-se fazer uma análise sistemática dos materiais e técnicas empregues nas iluminuras dos códices. Deste modo, para cada iluminura seleccionada, foram realizadas análises para as cores mais representativas, com especial atenção para as cores azul e rosa, metais (ouro e prata), rúbricas e tinta de escrever.

Além de um registo fotográfico (macro e micro), utilizaram-se técnicas não destrutivas, *in situ*, de μ -EDXRF, μ -Raman realizado pela doutora Solange Muralha, FORS sob a orientação do Dr. Marcello Picollo e, quando necessário, μ -FTIR (ver Anexo II). Para esta última, foram recolhidas micro-amostras de áreas seleccionadas, sempre sob microscópio, de modo a não poderem ser perceptíveis a olho nu e dificilmente detetadas sob microscópio. No entanto, dada a pequena dimensão dos pormenores, optou-se por não se micro-amostrar zonas como as faces ou mãos, ainda que existissem aí lacunas.

Manuscrito 22: Analisaram-se os fólhos 2, 59, 71v, 74 e 76v por μ -EDXRF, μ -FITR e μ -Raman e o fólho 58 apenas por μ -EDXRF (ver Anexo II, secção II.1).

Manuscrito 23: Analisaram-se os fólhos 1v, 2, 3v, 16, 24, 46 e 129; e ainda, apenas por μ -EDXRF, os fólhos 41, 50, 88v e 128v. Os fólhos a itálico pertencem à segunda metade do século XV, apresentando características diferentes, nomeadamente na paleta menos variada de pigmentos e decoração (ver Anexo II, secção II.1).

Manuscrito 24: Analisaram-se os fólhos 13, 17v, 27, 53, 60, 65v, 75v, 112, 116v e 153; e ainda, apenas por μ -EDXRF, os fólhos 70 e 90. Os fólhos a itálico não pertencem ao corpo original do manuscrito (ver Anexo II, secção II.1). Nos dois fólhos adicionados posteriormente ao *corpus inicial* do manuscrito, fólhos 112 e 153, observam-se algumas características diferentes nomeadamente na riqueza e variedade dos materiais e decoração. O fólho 112 é composto por pedaços de pergaminho iluminados, recortados e colados sobre as margens da iluminura central. O fólho 116v destaca-se em termos de técnica dos restantes fólhos: o traço é mais elegante e fino e as nuances são aplicadas na perfeição. De uma forma geral, poderemos também afirmar que as cores se apresentam em melhor estado de conservação.

Os resultados obtidos, utilizando as cinco técnicas, permitiram ter uma melhor apreciação da superfície pictórica e obter informações sobre as técnicas de construção das cores utilizadas nos fólhos iluminados, nomeadamente a forma como as diferentes cores são misturadas e aplicadas, perceber qual o material subjacente a estas e ainda verificar se existe a presença de algum material superficial como verniz. A análise dos espectros foi realizada por comparação com padrões de bases de dados [29-31]. Uma selecção dos espectros representativos para as diversas cores analisadas pode ser consultada no CD-ROM.

2.2 Colorantes

Vermelhos e laranjas

Manuscrito 22: As cores laranjas analisadas são apenas construídas por mínio, que surge como uma cor vermelha nas fotografias. O elemento mais observado, por μ -EDXRF, foi o Pb. Estes tons encontram-se presentes em mantos de figuras, dentro das iluminuras, assim como nas flores que adornam as margens, capitulares e cercaduras. A presença do elemento Hg, proveniente do vermelhão e detectado por μ -EDXRF, confirma que o vermelhão apenas é aplicado nas rubricas. Este não é utilizado dentro das iluminuras, com excepção do seu uso no fólio 74 através de uma estratigrafia complexa de vermelhão, lápis-lazúli, índigo e possivelmente velaturas carmins, para criar a túnica púrpura da Virgem, como revelam as análises de μ -Raman (ver Figura 2.1). (ver Anexo III, secção III.1 - 3.3) (ver CD-ROM)



Figura 2.1: Detalhe da túnica de Virgem, no fl74, ms22.

Manuscrito 23: No manuscrito original, à semelhança do manuscrito 22, detectou-se o uso do mínio na decoração, nomeadamente dentro da iluminura e nas flores das margens e capitulares, como revelaram as análises de μ -EDXRF e μ -Raman (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2). Sobre o mínio é aplicado um tom carmim para escurecer a cor laranja. Pelas análises de μ -FTIR parece ser um aluminato, o que indicaria a presença de uma laca. Por sua vez, o elemento Hg somente foi detectado nas rubricas e na decoração rendilhada dos capitulares, como revelam as análises de μ -EDXRF (ver CD-ROM).

Nos fólhos correspondentes à segunda metade do século XVII, encontramos novamente o uso de vermelhão, na construção dos vermelhos, combinado com um vermelho orgânico, que escurece o vermelhão.

Manuscrito 24: Dentro das iluminuras verificou-se que, na construção dos vermelhos, se observa frequentemente a mistura de vermelhão com mínio, numa proporção que não compromete a cor do primeiro (ver Figura 2.2) (ver Anexo III, secção III.1 - 3.3). Por sua vez, fora das iluminuras, temos apenas a presença de mínio sobre o qual é aplicada uma laca orgânica para criar um vermelho escuro. A caracterização desta laca como uma laca de pau-brasil foi levada a cabo no âmbito da tese de mestrado de Tatiana Vitorino [38] (ver também “Rosas”). (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM). E nas rubricas encontramos o vermelhão como é habitual.

Nos fólhos acrescentados posteriormente, os vermelhos são construídos somente com vermelhão. (ver CD-ROM)

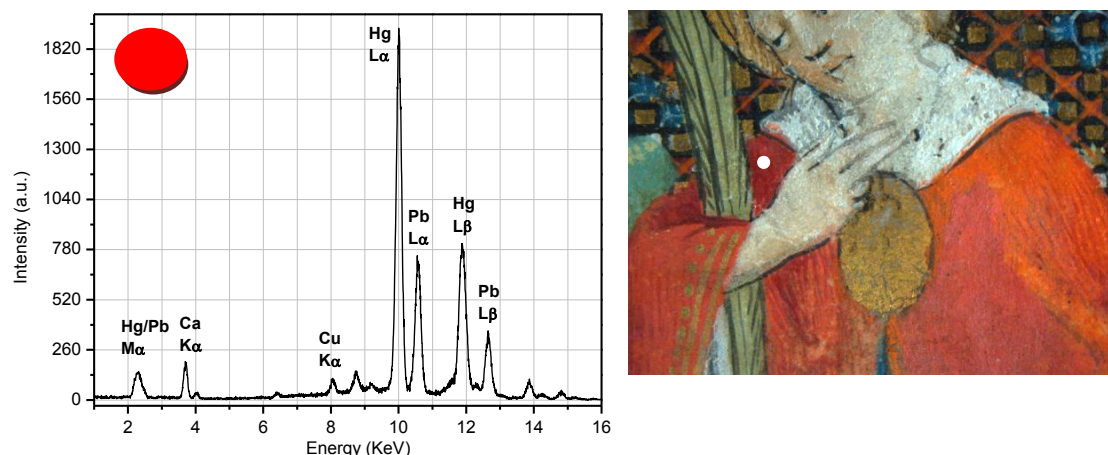


Figura 2.2: Espectro de μ -EDXRF e detalhe da mistura de vermelhão e mínio, aplicada no manto da figura do fl13, ms24.

Amarelos

Manuscrito 22: As análises de μ -Raman detectaram a presença de ouro-musivo, o qual foi reforçado pela presença dos elementos Sn e S, por μ -EDXRF (ver Anexo III, sec o III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Este   utilizado em objectos dentro das iluminuras, nomeadamente panos de altar, vasos e bolsas. De destacar o seu uso em certas t nicas, como a de S. João Evangelista (fólio 71v) e de um apóstolo, em segundo plano (fólio 74), onde se une ao ouro para criar tons dourados muito belos. A cromaticidade das roupagens dos personagens principais   um traço característico que se observa nestas vestes douradas. Foi igualmente detectado o amarelo de chumbo e estranho (tipo I). Tal foi confirmado pelas análises de μ -EDXR, pela identifica o dos elementos Sn e Pb (ver Anexo III, sec o III.1 e 3.2) (ver CD-ROM). Este amarelo   aplicado puro, em forma de pequenas manchas sobre as copas das árvores nas iluminuras, ou em mistura com os pigmentos verdes, dentro e fora da iluminura.

Manuscrito 23: No manuscrito original, nomeadamente no f lio 24, verificou-se a presença do amarelo de chumbo e estanho (tipo I) aplicado em mistura com os verdes, que acontece dentro da iluminura e nas flores que adornam as margens, cercaduras e capitulares (ver Anexo III, sec o III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Nos fólios adicionados posteriormente, detectou-se a presença de ouropigmento no f lio 3v, numa capitular recortada, tendo sido confirmado pela presença dos elementos As e S por μ -EDXR. Tanto nas figuras presentes nos fólios 41 e 46¹⁰, correspondentes   família dos *Neusville*, quer no brasão, que fecha o manuscrito no f lio 129, adicionados já no decorrer do século XVII, observa-se o uso do amarelo orgânico gamboge por compara o com um padrão (ver Figura 2.3) (ver Anexo III, sec o III.1 e 3.2) (ver CD-ROM) [32, 33].

¹⁰ O texto neste folios, 41 e 46,   o do c dico primitivo, mas as figuras são do séc. XVII porque representam a união das duas famílias *Boufflers* e *Neusville*. O casamento entre *Pierre de Boufflers* e *Isabeau de Neusville* teve lugar em 1435 [73].

Manuscrito 24: No manuscrito original detectou-se amarelo de chumbo e estanho (tipo I), aplicado puro (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) ou em mistura com os verdes (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Para os fólhos adicionados posteriormente, detectou-se o amarelo de chumbo e estanho (tipo I), no fólho 112 e no fólho 153, e no amarelo dos cabelos da Santa Ana, para além deste pigmento, também se detectou a presença de ouro musivo (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

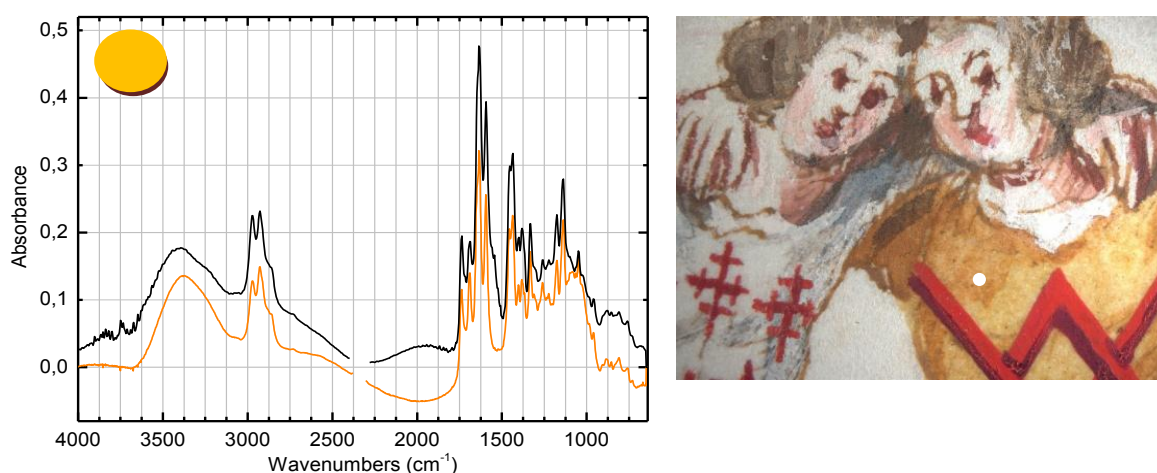


Figura 2.3: Espectros de infravermelho do fl46 do ms23 (linha preta) e gamboge (linha amarela), e detalhe da cor amarela de aplicada no fl46 do ms23.

Azuis

Manuscrito 22: Neste manuscrito, a cor é maioritariamente de lápis-lazúli, como foi identificado por todas as técnicas utilizadas: por μ -EDXRF detectaram-se elementos que compõem a lazurite: Al, Si, K e Ca e Fe da pyrite. O lápis-lazúli surge, sozinho, quando aplicado em vestes de personagens, e mesmo quando aplicado em decorações. Em menor escala, temos também a utilização de azurite, que foi identificada pela presença de elementos de cobre por μ -EDXRF. A azurite está presente nos fins-de-linha e flores, ou então sobre esta é aplicada uma camada de lápis-lazúli. O índigo é utilizado para escurecer as cores, sobretudo os azuis. (ver Anexo III, secção III.1 - 3.3) (ver CD-ROM)

Manuscrito 23: Nos fólhos analisados, correspondentes ao manuscrito original, os azuis somente são construídos com azurite. Por μ -EDXRF detectou-se o elemento cobre. Nos fólhos acrescentados posteriormente (século XVII), observa-se a presença de azurite. As capitulares são coladas, mas pintadas de forma a dissimular os bordos, aparecendo também a continuação da tinta sobre o pergaminho onde foram coladas. Nestes casos, o índigo mistura-se com a azurite para construir os tons mais escuros, sendo possível que muitas vezes o índigo tenha sido aplicado puro, pois não se detecta o elemento cobre nas análises de μ -EDXRF, como é o caso da capitular do fólho 1v. (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM)



Figura 2.4: Detalhe do fundo de prata do fl60, ms24.

Manuscrito 24: Com base nas análises realizadas, pode-se destacar como características que valerão a pena aprofundar o facto dos dois azuis da paleta, lápis-lazúli e azurite, serem aplicados de forma selectiva. O azul de índigo é usado em mistura, como já vem sendo habitual, para criar os tons de azul-escuro. No manto da Virgem ou noutras vestes de personagens de destaque encontra-se habitualmente o lápis-lazúli (fólios 13, 17v, 53 e 75v). Por vezes, também se verifica, na construção destes azuis, a presença de azurite, sugerindo que o lápis-lazúli tenha sido colocado sobre a azurite. Isso explicaria porque o detectámos nos espectros FORS, bem como o elemento Cu no μ -EDXRF obtidos nos fólios 60 e 116v (ver Figura 2.6). É exemplo disto os azuis do céu (fólios 53, 60, 75v, 90 e 116v) e de muita da decoração, nomeadamente folhas de acanto (fólios 13, 24, 27, 53, 60, 65v, 70, 75v, 90 e 116v). Nas iniciais, nas flores das molduras, nos fins-de-linha, e nas vestes de personagens, de menor destaque, como os pastores, o azul é feito à base de azurite. Nos céus, estes são combinados com a prata (ver Figura 2.4). Particularmente, no fólio 116v os cinzas que constroem a entrada da igreja são obtidos com lápis-lazúli e branco de chumbo, como revelam as análises de μ -Raman (ver Figura 2.5).



Figura 2.5: Detalhe da cor aplicada na entrada da igreja, fl116v, ms24.

Nos fólios acrescentados posteriormente, nomeadamente o fólio 112, temos somente a presença de lápis-lazúli no manto da Virgem, sendo os restantes azuis obtidos com azurite; por sua vez, no fólio 153 o azul do manto da Virgem é obtido unicamente com azurite. (ver Anexo III, secção III.1 - 3.3) (ver CD-ROM)

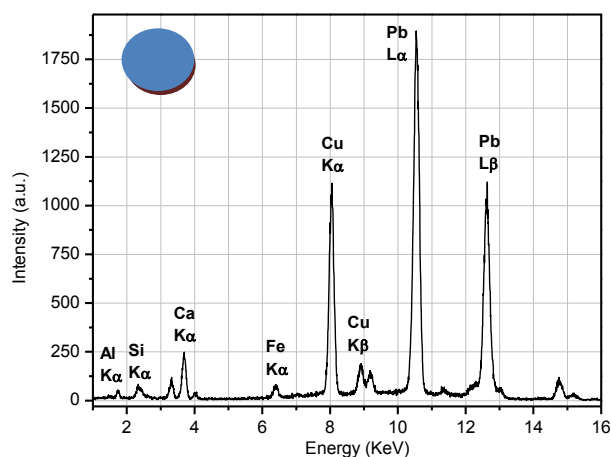


Figura 2.6: Espectro de μ -EDXRF e detalhe do azul de lápis-lazúli e azurite, presente nas folhas de acanto do fl116v do ms24.

Verdes

Manuscrito 22: A cor verde é um verde de malaquite¹¹, muitas vezes aplicado em mistura com um amarelo de estanho e chumbo (tipo I) (ver Figura 2.7). Por μ -EDXRF detectou-se os



Figura 2.7: Detalhe da cor verde do manto, fl74, ms22.

¹¹ Mineral ou sintético.

elementos Cu, Sn e Pb. Por μ -Raman detectou-se, na maioria das vezes, em mistura com a malaquite, um sulfato de cobre básico (ver Figura 2.8) (ver Anexo III, secção III.1 - 3.3) (ver CD-ROM). No entanto, um estudo recente [34] mostra que é difícil distinguir, por μ -Raman, entre certos tipos de sulfatos básicos de cobre, como por exemplo, langite e brochantite. Assim, para uma melhor caracterização deste verde, procedeu-se à síntese do composto de referência brochantite (ver secção II.6).

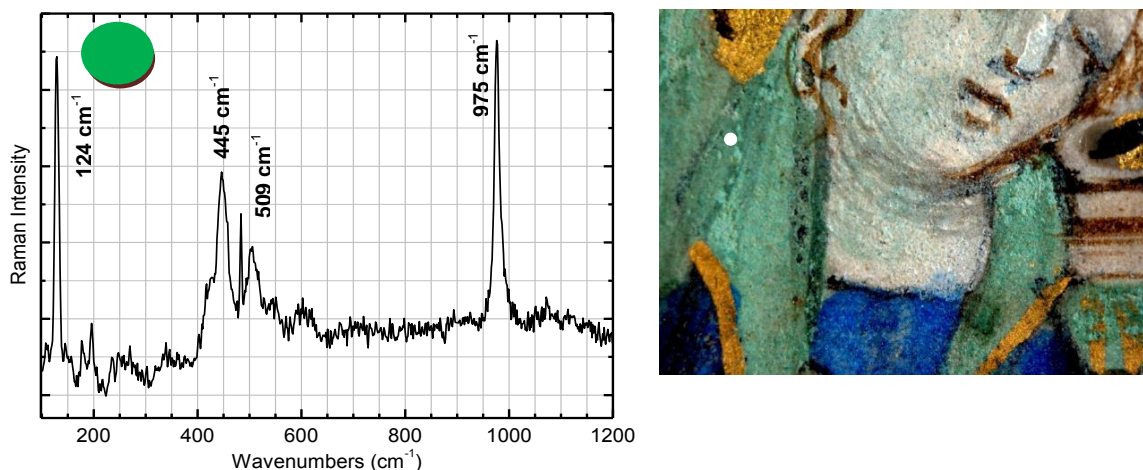


Figura 2.8: Espectro de μ -Raman e detalhe de um sulfato de cobre básico da iluminura do f159 do ms22.

Manuscrito 23: No manuscrito original estudou-se com detalhe o fólio 24, e apenas se conseguiu observar o que restou da presença dos verdes, ou seja, apenas se verifica um tingimento no pergaminho. Os dados de μ -FTIR indicam a presença do verde-garrafa, carbonato de cálcio e gesso. Numa micro-amostra recolhida a partir de uma pétala de flor, o infravermelho detectou a presença de azurite, talvez em mistura com a malaquite. Por μ -Raman não se detectou nenhum pigmento verde, sendo alguns dos motivos a verde destacados com o amarelo de estanho e chumbo (tipo I) (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Nos fólhos pertencentes à segunda metade do século XVII, verificou-se, por μ -Raman e μ -FTIR, que os verdes são construídos com malaquite (fólhos 16 e 46) e as análises de μ -EDXRF revelam maioritariamente o elemento Cu (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Manuscrito 24: Nos verdes detectou-se também a presença de malaquite (fólhos 27, 75v e 116v), por vezes associada à azurite (fólio 27), um sulfato de cobre básico (fólhos 27 e f75v) e ainda amarelo de estanho e chumbo (tipo I) (fólio 27, 116v). No fólio 17v as vestes verdes das filhas da doadora são compostas por um tom base de malaquite, sobre o qual são aplicadas misturas de azurite e amarelo de ocre, como se verificou pelas análises de microscopia de μ -Raman e μ -FTIR. Para verdes vivos foi usado o amarelo de chumbo e estanho. No fólio 116v, a veste verde é obtida com malaquite e o verde do dragão apresenta a mistura deste com amarelo de estanho e chumbo, no entanto, nas análises de microscopia de μ -Raman, detectou-se também um sulfato de cobre básico.

Nos fólhos 112 e 153, acrescentados posteriormente, os verdes são obtidos com malaquite ou mistura deste com azurite como acontece no manto do fólio 112. (ver Anexo III, secção III.1 - 3.3) (ver CD-ROM)

Brancos

Nos três manuscritos verificou-se sempre a presença do branco de chumbo, aplicado puro, ou em mistura com as outras cores de forma a criar várias nuances. Este foi detectado através da identificação do elemento Pb por μ -EDXRF e pelas restantes análises (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Carnações

Manuscrito 22: No manuscrito 22 existe a particularidade das carnações serem construídas à maneira italiana (ver Figura 2.9), em que sobre uma preparação esverdeada, ao qual se atribuiu o nome de *verdaccio*, se aplicam os tons rosados [35-37]. Neste caso, o verde é provavelmente criado com malaquite, sobre o qual se aplicam rosas e branco de chumbo em misturas variáveis com um corante vermelho. Por μ -FTIR verificou-se igualmente a presença de malaquite; por μ -EDXRF identificou-se o elemento Cu e Pb, resultantes da malaquite e branco de chumbo respectivamente (ver CD-ROM).



Figura 2.9: Detalhe da construção da cor aplicada na carnação, fl22, ms22.

Manuscrito 23: Neste manuscrito, as carnações apenas estão presentes no fólio 24, original, e no fólio 41 e 46, acrescentados posteriormente. Estas são possivelmente construídas por branco de chumbo, como sugerem os espectros de μ -EDXRF em que se detecta intensos picos de Pb, em mistura com um colorante, não identificado, que lhe conferia um tom de pele (ver CD-ROM).

Manuscrito 24: Nas carnações, por μ -Raman detectou-se que o rosa é obtido por mistura de branco de chumbo com vermelhão (fólio 13) ou com mínio (fólio 60) e possivelmente uma laca, com a excepção da mão do anjo, no fólio 60, onde se encontra apenas calcite (ver CD-ROM).

Rosas

Nos manuscritos 22 e 24 observou-se a presença de uma laca de pau-brasil aplicada como verniz sobre as folhas de ouro, nas cores vermelhas e laranjas, e aplicada como cor opaca nas flores, fins-de-linhas, capitulares e vestes de figuras, por vezes em mistura com o branco de chumbo (ver Figura 2.10) (ver CD-ROM). Ao comparar os resultados obtidos por μ -FTIR, FORS e microespectrofluorimetria (μ -SPEX) entre as reconstruções realizadas [7] e as amostras dos manuscritos, obteve-se uma boa correlação insinuando que, de facto, as cores rosas dos livros de horas foram preparadas com lacas de pau-brasil. Estes resultados são explicados com detalhe no âmbito da tese de Mestrado de Tatiana Vitorino [38].

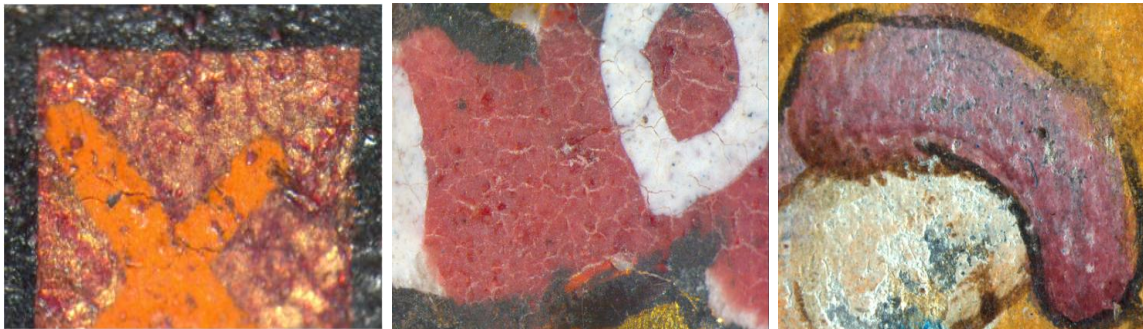


Figura 2.10: Detalhe da construção dos rosas de pau-brasil nos ms22 e 24: velatura transparente sobre folha de ouro (esquerda), carmim translucido (centro) e rosa opaco (direita).

Pretos

Manuscrito 22: Observou-se ao microscópio óptico que a cor negra é na verdade “negra azulada”, pois verificaram-se pelos espectros de μ -Raman misturas de negro de carvão com lápis-lazúli, índigo, branco de chumbo e velaturas escuras. No entanto, o tom base é dado por mistura de lápis-lazúli com negro de carvão (ou lápis-lazúli sobre negro de carvão), escurecido com índigo e aclarado com branco de chumbo. A velatura escura pode ter na sua constituição pau-brasil, o que acrescentaria um tom púrpura (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Manuscrito 23: Para todo o manuscrito detectou-se, nos contornos das iluminuras e capitulares, a presença do negro de carvão (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM).

Manuscrito 24: Neste manuscrito temos novamente o uso de negro de carvão como elemento base para a construção de cores escuras. No fólio 17v verificou-se que a cor negra da veste da doadora era composta por uma composição complexa de lápis-lazúli com vermelhão, sendo os tons escuros dados tanto por mistura de negro de carvão, e o índigo é utilizado *per si* para criar nuances de azul-escuro. No fólio 75v, o cinzento-escuro do burro foi obtido por mistura de lápis-lazúli com azurite, índigo e negro de carvão. (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM)

Ocres

Manuscrito 22: A cor castanha é a cor mais heterogénea, nunca parecendo a mesma no manuscrito inteiro. A forma como são construídas as cores do mobiliário, chão e muros poderia também ser um elemento distintivo, mas não existem dados de μ -Raman nem μ -FTIR para poder propor hipóteses consistentes. No entanto, pelos espectros de μ -EDXRF confirmou-se sempre a presença dos elementos Pb, Cu e Fe na sua composição. Estes elementos podem dever-se à utilização de uma tinta à base de ferro e cobre, ou uma mistura da mesma com cargas, tais como carbonato de cálcio, uma vez que o Ca aparece com um pico de alta intensidade. Através dos espectros de μ -Raman percebeu-se que os diferentes tipos de cor castanha dependem das misturas de laranja, verde e branco (ver CD-ROM).

Manuscrito 23: Apenas se verificou a presença da cor castanha nos fólhos 41 e 46, nomeadamente nos cabelos das figuras. Pelo espectro de μ -EDXRF verificaram-se elementos como Fe e Cu, que podem provir da mistura de uma tinta de escrever e o Pb, que pode resultar da mistura com o branco de chumbo; e por fim, o elemento Ca, da utilização de cargas (ver CD-ROM).

Manuscrito 24: No manuscrito original, muitos dos castanhos aplicados em paisagens, mobiliário e arquitectura têm a presença dos elementos Fe, Cu, Zn e Pb, detectados μ -EDXRF que, à semelhança do manuscrito 23, pode provir da mistura da tinta de escrever com o branco Pb (ver CD-ROM).

Ouro

Manuscrito 22: O ouro encontra-se omnipresente, quer em fundos característicos, cercaduras, folhas, iniciais, fins-de-linha, auréolas (ver Figura 2.11 (a)(b)), quer em pormenores do vestuário e objectos, nestes últimos normalmente junto com o ouro musivo. Este é aplicado em folha e foi facilmente identificado nos espectros μ -EDXR pela presença do elemento Au. Esta técnica indica também a presença de elementos como Ca que provém da preparação presente por baixo da folha de ouro, excepto nas auréolas das figuras em que não existe preparação (ver CD-ROM). Esta tem uma tonalidade branca e frequentemente é visível devido ao desgaste da folha de ouro [39].



Figura 2.11: Detalhe das auréolas do f174, ms22 (esquerda), detalhe da preparação branca do ouro no f176v, ms22 (centro), e detalhe da preparação ocre do ouro no f176v, ms22 (direita).

Manuscrito 23: Verificou-se a presença de folha de ouro nas capitulares e fins-de-linha nos fólhos pertencentes ao manuscrito original, nomeadamente nos fólhos 24 e 50. As análises de μ -EDXRF permitiram identificar, além da folha de ouro, intensos picos de Ca sugerindo a presença de um carbonato de cálcio na preparação, facto que foi confirmado por μ -FTIR (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM). Nos fólhos acrescentados posteriormente, apenas se verificou no fólho 129 a aplicação de ouro em pó.

Manuscrito 24: No corpus original, o ouro é profusamente aplicado. Verificou-se a existência de uma preparação branca por baixo da folha de ouro, identificada como carbonato de cálcio; e ainda por μ -FTIR detectou-se o sulfato de cálcio di-hidratado (fólho 27) (ver Anexo III, secção III.1) (ver CD-ROM). São exemplo disto os fins-de-linha, as flores e o fundo de pequenos mosaicos quadrados, excepto nas auréolas em que não existe preparação. Nas capitulares e nas molduras de

texto/imagem verificou-se que existia *bolus*¹² de cor ocre subjacente à folha de ouro (ver Figura 2.11 (c)), que pelas análises de μ -Raman foi identificado como sendo atribuído carbonato de cálcio (ver Anexo III, 3.2).

Nos fólhos acrescentados *a posteriori* verificou-se, para o fólio 153, a presença de uma preparação de cor ocre por baixo da folha de ouro aplicada na capitular e auréolas; fora das iluminuras o ouro parece ser aplicado a pó. No fólio 112, a aplicação do ouro é feita unicamente em pó.

Prata

Manuscrito 23: No manuscrito original verificou-se a presença de prata, nomeadamente no fólio 24, num vaso¹³ transportado por um anjo, a qual se encontra parcialmente degradada. A prata foi facilmente detectada pelas análises de μ -EDXRF em que se verificou o elemento Ag. Também os fólhos pertencentes ao século XVII apresentam o uso da prata, nomeadamente nas figuras dos fólhos 41 e 46, apostas posteriormente como já referido (ver CD-ROM).

Manuscrito 24: Neste manuscrito, a prata é aplicada com mestria, em forma de folha, nos fundos das iluminuras dos fólhos 53, 60, 75v, 90 e 116v, a qual se encontra extensivamente degradada devido aos sulfuretos de prata, apresentando-se actualmente negra [40]. Sob esta, existe uma preparação branca identificada como carbonato de cálcio através das análises de μ -FTIR (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2). Já no fólio 153, posterior, a prata não apresenta preparação (ver CD-ROM).

2.3 Aditivos

À semelhança da iluminura medieval do século XII-XIII, nos três manuscritos, o carbonato de cálcio foi observado, por μ -FTIR e μ -Raman, nas cores azul, verde, branco, preto, castanho e carnações. O gesso, sulfato de cálcio di-hidratado, foi identificado nas cores rosas, correspondentes à laca de pau-brasil, podendo por vezes também estar presente a calcite. No manuscrito 23 também se detectou a presença de gesso nas cores vermelhas, nomeadamente vermelhão (fólio 2 e 129). (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM)

2.4 Ligantes

Nas microanálises realizadas nos três manuscritos, geralmente encontrou-se uma presença reduzida de ligante comparativamente ao pigmento. Isto pode estar associado a uma eventual perda de ligante ou então, à hipótese de as tintas de que eram feitas estas cores no século XV serem preparadas com recurso a pouco ligante.

Manuscrito 22: Das onze micro-amostras, sete têm a presença de um ligante de goma vegetal que não se consegue identificar, uma vez que a zona que absorve mais características está

¹² Era utilizado para enriquecer a tonalidade do ouro, excepto nas auréolas das figuras [39].

¹³ Sugestão do Prof Aires do Nascimento: o vaso conteria água.

mascarada pela sobreposição do pico do gesso ou outros aditivos; uma tem a presença de um ligante proteico; e outra a mistura dos dois tipos de ligantes (ver Anexo III, secção III.1.2) (ver CD-ROM).

Manuscrito 23: Nas nove micro-amostras correspondentes ao manuscrito original, encontrou-se uma amostra com presença de um ligante polissacarídeo e duas com presença de um ligante proteico, sendo um de verde-garrafa. Nas doze micro-amostras recolhidas dos fólhos correspondentes ao século XVII, duas têm a presença de um ligante polissacarídeo, sendo uma de goma-arábica; e quatro com a presença de um ligante produzido por mistura de goma vegetal com ligante proteico (ver Anexo III, secção III.1.2) (ver CD-ROM).

A goma vegetal presente neste manuscrito (ver Figura 2.12), apresenta uma zona de identificação bem definida, entre 1200 e 1000 cm^{-1} , sendo visíveis as absorções C-O e bandas de vibração C-C, associadas a ligações glicosídicas. Os seus modos de vibração correspondem a: alongamento COC a 1150 cm^{-1} ; alongamento CC (CO) a 1120 cm^{-1} ; flexão OH e vibração CO a 1080 cm^{-1} ; e por

fim o alongamento CC (CO) a 1040 cm^{-1} . Comparando esta informação com a base de dados IRUG [29], bem como o ligante observado no Floral de Vila Flor [14], pode-se propor estar perante um polissacarídeo semelhante ao segregado pela casca da árvore *Prosopis ssp.*, conhecida como goma mesquita¹⁴, pertencente ao grupo das arabinogalactanas-proteína do tipo II [41-43].

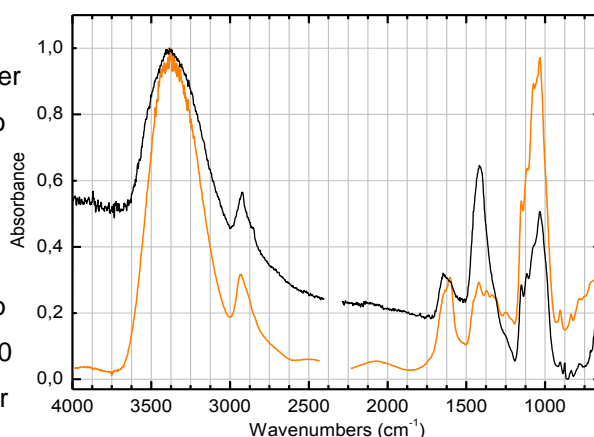


Figura 2.12: Espectros de infravermelho do ligante do fl24 do ms23 (linha preta) e ligante de goma mesquita (linha laranja).

Manuscrito 24: Nas vinte e seis micro-amostras recolhidas dos fólhos originais, observaram-se dezoito com ligante proteico e quatro com a presença de um ligante polissacarídeo em mistura com um ligante proteico, e foi detectado ainda um com verniz do tipo cera (ver Anexo III, secção III.1.2) (ver CD-ROM). Apesar do sinal do ligante proteico ser mais limpo, é difícil garantir se estamos perante clara de ovo ou de uma mistura de proteínas.

2.5 Outros materiais

Pergaminho

Manuscritos 22, 23 e 24: O pergaminho, em todos os manuscritos, foi analisado por μ -EDXR e μ -FTIR. As análises foram realizadas com vista a comparar fólhos iluminados e fólhos sem iluminuras, evitando ter outros materiais, sobre este ou no verso, pertencentes às iluminuras ou texto escrito que pudessem induzir em erro a interpretação de resultados. Por μ -EDXR observaram-se os elementos

¹⁴ As árvores, que segregam esta goma, estão distribuídas ao longo de zonas áridas do Norte e América Central [41, 43].

esperados, nomeadamente o Ca, que nos é apresentado como carbonato de cálcio numa análise de μ -Raman, que provem do tratamento da pele. Nos três manuscritos analisados, os elementos Ca, Fe e K do pergaminho são sempre detectados pelo μ -EDXR, revelando que o suporte de escrita está sempre presente nas análises das camadas cromáticas (ver Anexo III, secção III.1 e 3.2) (ver CD-ROM). O tipo de pele utilizado no suporte dos manuscritos sugere uma pele de velino.

Linhas de regramento

Manuscritos 22, 23 e 24: Os três manuscritos apresentam linhas de regramento de cor ocre. As análises realizadas nas linhas dos manuscritos, por μ -EDXR, revelam a presença dos elementos Ca, Fe e Cu (ver CD-ROM).

Tintas de escrever

Manuscrito 22: A cor do texto do manuscrito é basicamente de cor castanho-escuro. De acordo com as análises de μ -EDXR realizadas, é possível afirmar que todos os textos foram escritos com uma tinta mista à base de Fe, Cu e Zn (ver Figura 2.13).

Manuscrito 23: Pelas análises de μ -EDXRF pode-se verificar que os fólios correspondentes ao século XV, isto é *corpus* original, apresentam uma tinta mista de Fe e Cu de coloração preta, e os fólios correspondentes ao século XVII apresentam uma tinta castanha composta apenas por Fe (ver Figura 2.14).

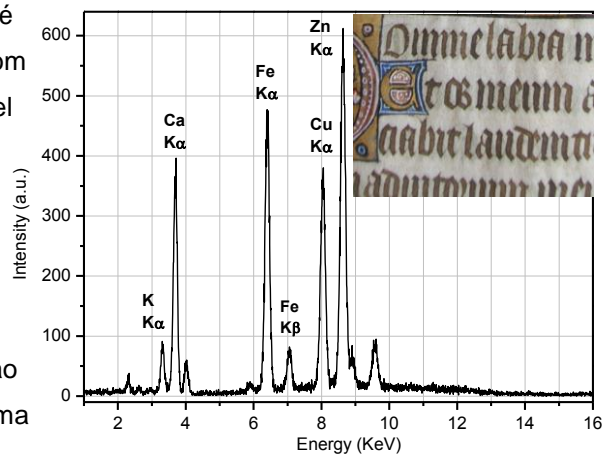


Figura 2.13: Espectro de μ -EDXRF e detalhe da tinta de escrever do fólio 58 do manuscrito 22.

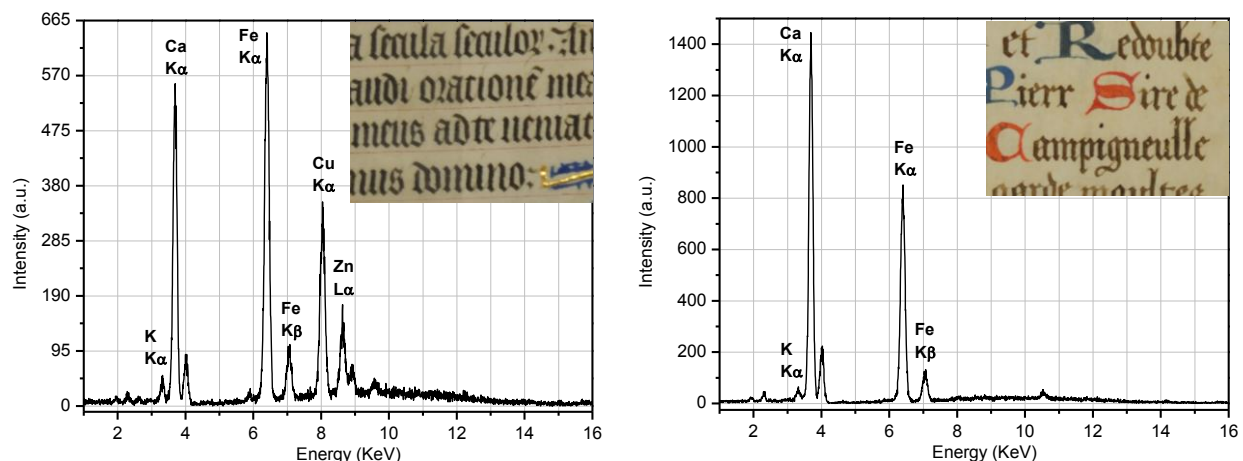


Figura 2.14: Espectros de μ -EDXRF e detalhes da tinta de escrever do fl50 (esquerda) e fl2 (direita) do ms23.

Manuscrito 24: No manuscrito original, a tinta de escrever é uma tinta mista onde se detecta, por μ -EDXRF, a presença de Fe e Cu, para além de Ca (ver Figura 2.15). O Ca aparece em

percentagens tão variáveis que conduz à hipótese de formação de algum produto de degradação como um oxalato de cálcio [44].

No fólio 112 detectou-se uma tinta de escrever, castanha, com uma composição diferente, sendo detectados como elementos principais o Fe e o Zn (ver Figura 2.15). No fólio 153, a tinta de escrever apresenta uma composição semelhante à do manuscrito original (ver Figura 2.16).

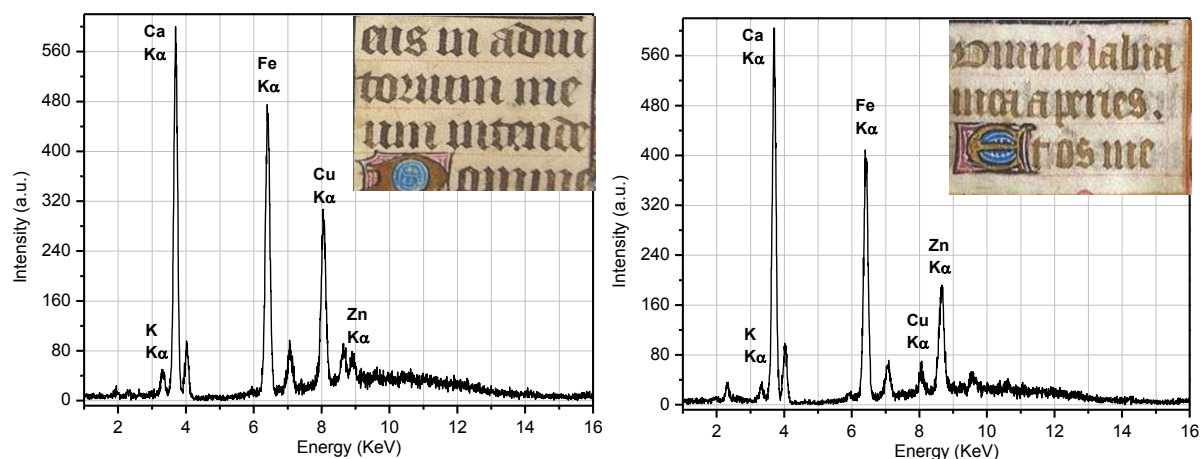


Figura 2.15: Espectros de μ -EDXRF e detalhes da tinta de escrever do f127 (esquerda) e f112 (direita) do ms24.

2.6 Síntese de um sulfato de cobre básico

Como apresentado, os verdes encontrados nos três manuscritos baseiam-se no verde de malaquite, que poderia ser aplicado como único pigmento, ou em mistura com a azurite, amarelo de chumbo e estanho (tipo I). A cor verde era ainda produzida por mistura de azurite com o amarelo de chumbo e estanho (tipo I), e ainda detectado por μ -Raman, com um sulfato de cobre básico.

Estudos recentes [34] revelam que os sulfatos de cobre básico foram utilizados em iluminuras, nomeadamente a posnjakite ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$). O último é considerado termodinamicamente estável [45, 46], pelo que foi realizada a sua síntese com base em publicações relacionadas com a síntese de sulfatos de cobre básicos (ver Anexo II, secção II.2).

Verifica-se, nas análises de Raman (ver Figura 2.17), através da sobreposição da reconstrução de tintas verdes com as amostras reais, as bandas

características de um sulfato de cobre básico, possivelmente da brochantite, devido ao pico a 975 cm^{-1} correspondente ao alongamento $(\text{SO}_4)^{2-}$ [47]. No entanto, é através das vibrações associadas aos grupos OH, na gama dos $2800\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$, que é possível determinar o tipo de sulfato de cobre básico [34]. As duas bandas intensas a 3568 e 3590 cm^{-1} , detectadas nas áreas verdes dos manuscritos 22 e 24, sugerem que nos livros de horas PNM tenha sido utilizada a brochantite, possivelmente em

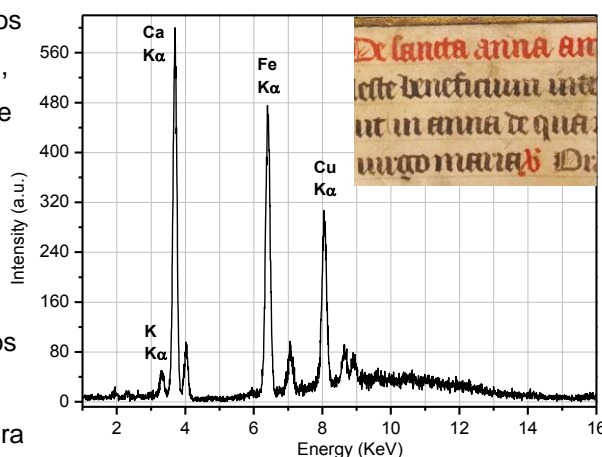


Figura 2.16: Espectro de μ -EDXRF e detalhe da tinta de escrever do f1153 do ms24.

mistura com a langite ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como um dos pigmentos de eleição para os verdes, à semelhança da malaquite.

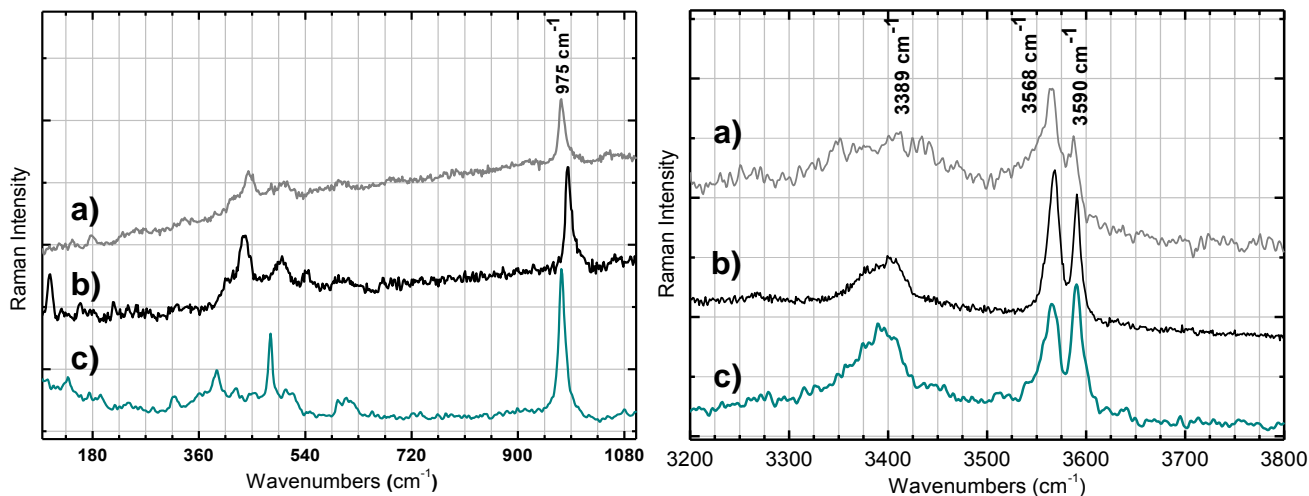


Figura 2.17: Espectros de Raman: a) cor verde no f1116v, ms24; b) cor verde no f174, ms22; c) padrão brochantite em pó (c).

2.7 Conservação do manuscrito 24

2.7.1 Diagnóstico do estado de conservação

Nesta secção apresenta-se o diagnóstico de patologias e a avaliação do estado de conservação do manuscrito mais deteriorado, o manuscrito 24. Em anexo, encontra-se a ficha e fotografias relativas ao mesmo (ver Anexo IV, secção IV.1).

Como referido na introdução, a encadernação actual é posterior, uma substituição da original do século XV, possivelmente produzida em Portugal, na casa do livreiro do Palácio Nacional de Mafra [28].

A encadernação é uma inteira de pele, de cor castanha, com uma inscrição na lombada “Hevres de Votes” (Horas dos Votos). As características materiais e decorativas remetem para o final do século XVIII e início do século XIX. Isto é perceptível no formato dos cantos da encadernação, na decoração da cobertura com a técnica do ponteadado e douramento, no tipo de costura (francesa), no tipo de empaste dos nervos, na tranchefila, no material das pastas escolhido e, por fim, no seu formato, nomeadamente o corte junto à tranchefila (ver Anexo IV, secção IV.1.1) [48].

A presente encadernação já não cumpria o seu objectivo prioritário de protecção do bloco de texto. Na cobertura de pele, de bezerro [49], observou-se deterioração ao nível de: (i) sujidade superficial; (ii) desgaste geral nas pastas, com ausência de cartão e pele, nomeadamente na lombada e cantos; (iii) orifícios provocados por insectos. Ao modo do período de produção, trata-se de uma encadernação apertada, facilmente afectada pelo manuseamento incorrecto (ver Anexo IV, secção IV.1.3). Na presente encadernação foram incluídas duas guardas completas (espelho e volante) e duas meias guardas volante, em papel, de fabrico manual. Estas apresentam filigranas distintas e não combináveis, sendo uma delas semelhante às referências do papel de produção genovesa [50] e outra, um brasão corado, semelhante ao brasão monárquico português (ver Anexo IV, secção

IV.1.2). Também é evidente o desgaste e rasgos nessas guardas, assim como a sujidade superficial (ver Anexo IV, secção IV.1.4).

Relativamente ao corpo do livro, actualmente este é composto por vinte e três cadernos com cento e oitenta e um fólhos em pergaminho, escritos manualmente, e catorze iluminuras (ver Anexo IV, secção IV.1.2). Cinco cadernos apresentavam-se alterados: foram removidos três fólhos originais, não existindo continuidade do texto no caderno II; foi retirado um fólho nos cadernos V e XV e acrescentados posteriormente, na 2ª metade do século XV, dois pergaminhos mais grossos, com recortes de iluminura em pergaminho colados sobre estes; no caderno XX foi retirado um fólho e acrescentado outro (na 2ª metade do século XV) mais grosso; e por fim, no caso do caderno XXIII, observa-se ainda a colagem de quatro fólhos ao longo da zona do festo. As alterações conduziram ao desequilíbrio do conjunto e contribuíram para a deformação do corpo do livro e a degradação da estrutura de encadernação, afectando todo o códice. No entanto, o mesmo desequilíbrio verifica-se para os cadernos III, VII e XVIII, que foram originalmente concebidos com ausência de um fólho.

Observou-se a falta e/ou quebra da costura. Isto levou a que o manuscrito se encontrasse desmantelado, com cadernos lassos e alguns soltos. O suporte em pergaminho apresenta-se estável, observando-se sujidade superficial e restos de cola de animal, amarela e quebradiça, sobretudo na zona dos festos; lacunas na zona dos festos, originadas pela tensão da costura; e, em menor quantidade, rasgões nas margens dos fólhos, originadas, provavelmente, pela utilização excessiva.

Ao nível do texto observa-se algum desvanecimento da tinta de escrita e dos pigmentos, que, apesar de apresentar um estado de conservação aceitável, têm como principal problema a fraca adesão das diferentes camadas pictóricas ao suporte, levando à perda total do pigmento em certas áreas. Esta patologia é mais evidente nos verdes, azuis e brancos, a qual poderá estar ao tamanho do grão destes pigmentos e consequentemente da quantidade baixa de ligante. Mas também devido à higroscopicidade do pergaminho que conduz à sua movimentação. No entanto, a caracterização destes materiais indica que não houve qualquer intervenção de restauro, sendo a última pincelada ainda a do artista.

A prata, utilizada como fundo de vários fólhos iluminados, apresenta-se negra, desvirtuando completamente o aspecto original do conjunto. Este escurecimento parece estar associado à combinação da prata com o enxofre da atmosfera e, possivelmente, com elementos contaminantes provenientes de velas e lamparinas¹⁵ [17], produzindo assim, sulfureto de prata, que confere a coloração escura (ver Anexo IV, secção IV.1.4). Também a folha de ouro apresenta degradação, nomeadamente erosão, a qual poderá estar associada à sua espessura micrométrica.

Após observação cuidada das características e patologias do manuscrito, procurou-se reproduzi-lo fielmente através de um protótipo. Foram escolhidos materiais e técnicas concordantes com o manuscrito original, de modo a obter um produto final que nos permitisse compreender a estrutura e

¹⁵ Única forma de iluminação durante séculos [17].

estado de conservação para propor o tratamento mais adequado, devolvendo o equilíbrio do conjunto e a integridade que o manuscrito perdeu ao longo dos séculos (ver Anexo V) [48, 51-53].

2.7.2 Tratamento

Ao considerar a necessidade de reencadernação do códice, à partida, podem levantar-se duas hipóteses: (i) recuperar a presente encadernação do século XVIII-XIX, ou (ii) realizar uma encadernação ao estilo do século XV. Pareceu mais apropriado optar pela conservação da presente encadernação, ao invés de produzir uma encadernação ao estilo do século XV para a qual não se encontraram quaisquer vestígios e que poderia nunca ter existido. A conservação da actual encadernação do manuscrito irá estabilizar a movimentação das folhas de pergaminho e consequentemente poderá ser o primeiro passo para estabilização das camadas pictóricas que se encontram a destacar.

Ao nível do bloco de texto houve ainda duas hipóteses a considerar: (i) inserção de uma folha de pergaminho em todos os cadernos que apresentavam desequilíbrio ao nível dos bifólios, ou (ii) inserção de três folhas de pergaminho apenas no caderno II, de modo a assinalar a ausência de fólio/texto, uma vez que este foi o único a ser truncado. Optou-se pela segunda hipótese, visto esta ser eticamente mais correcta, respeitando os princípios de intervenção mínima e respeito pelo núcleo original da obra. As várias propostas de intervenção foram apresentadas e discutidas previamente com a equipa do Palácio Nacional de Maфра¹⁶.

Recorrendo ao princípio de intervenção mínima e respeitando o princípio de máxima retractabilidade ao procurar utilizar materiais e métodos estáveis e que não impeçam tratamentos futuros, pretendeu-se conservar e estabilizar, física e quimicamente, o corpo do livro e a encadernação, sem nunca descuidar a integridade material do objecto e o seu significado, enquanto evidência cultural com uma dimensão espiritual. Os materiais utilizados no tratamento foram os referidos a seguir:

Smoke sponge, esponja sintética composta por cis-1e 4-polisopreno preenchida com carbonato de cálcio, com pH neutro, ideal para limpeza de partículas superficiais, devido à suavidade e atracção de partículas, sem interferir quimicamente no substrato [54-56].

H₂O desionizada no papel e 50% H₂O desionizada/50% CH₃CH₂OH, sobretudo no pergaminho, para eliminar produtos nefastos solúveis e remover resíduos de adesivo, tornando o substrato mais flexível. De modo a ampliar a eficácia, do primeiro método aumentou-se gradualmente a temperatura da H₂O (<40°C). Por sua vez, o segundo método evita a formação de linhas de maré no papel e a gelatinização do pergaminho, utilizou-se uma solução mista de água/etanol. [54, 56, 57]

Solução de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, obtida pela dispersão de hidróxido de cálcio em água desionizada até se atingir a saturação, seguida de filtragem. À semelhança dos métodos de

¹⁶ Actual responsável pela colecção dos livros de horas PNM: Director Dr. Mário Pereira.

limpeza referidos anteriormente, apresenta o mesmo tipo de funções químicas, oferecendo a vantagem de repor a reserva alcalina no papel. [56]

Papel japonês, de produção manual a partir de fibras de plantas¹⁷ com ingredientes estáveis e de alta qualidade, é ideal para o reforço e laminação das guardas em papel, devido à sua resistência e flexibilidade, fibras longas e transparência. [58, 59]

Colagénio sintético, feito a partir de revestimento de enchidos, é resistente à tracção, transparente e de reduzida espessura, e por isso utilizado no reforço de rasgões do pergaminho. De fácil preparação, este é lavado numa solução de hidróxido de cálcio a fim de desengordurar e amaciar a pele, razão pela qual apresenta um pH neutro-alcalino. É recomendado o seu uso com cola de amido de trigo ou arroz. [56, 60]

Pergaminho, de pele de bezerro, com reserva alcalina proveniente dos tratamentos de preparação da pele. Esta é resistente e duradoura, e por isso indicada em restauros de pergaminho. Pode, no entanto, ser necessário chifrar as margens de acordo com a espessura do pergaminho que se pretende restaurar e proporcionar uma superfície que adira, facilmente, ao pergaminho. A ligação requer um adesivo forte devido à movimentação do pergaminho quando sujeito a mudanças de humidade. [56, 57, 61]

Cola de amido de trigo purificado¹⁸, adesivo feito a partir do cozimento de 20g de amido em 100 ml de H₂O desionizada. Apresenta pH neutro, boa reversibilidade, incolor, sem sofrer alteração significativa da cor com o envelhecimento, e apresentando um forte poder de adesão apenas comparável à cola PVA (acetato de polivinil), pode apresentar à partida um pH ácido (4-6). Testes de envelhecimento acelerado [62, 63], revelam que este é um adesivo de difícil remoção e que tende a amarelecer. A cola animal tende a ser difícil de aplicar em peles, uma vez que necessita de ser aplicada quente, criando problemas devido ao teor de humidade, além de que apresenta uma cor amarela e torna-se quebradiça com o tempo. Por esta razão, a cola de amido foi considerada mais apropriada, sendo também a mais indicada para a utilização dos materiais referidos nos tópicos anteriores. [54, 56, 59]

Klucel G¹⁹ (hidroxipropilcelulose). Este consolidante é produzido por dissolução de 4g de Klucel G em 200ml de CH₃CH₂OH. Penetra bem na pele sem causar qualquer tipo de alteração de cor ou das características do couro, é estável e tem um pH6-8. Devido ao estado frágil do couro, este necessita de ser consolidado antes de qualquer reparo, de modo a torná-la mais resistente à humidade e ao manuseamento, evitando também que mais danos mecânicos surjam, assim como descoloração da pele devido ao uso de colas aquosas ou outro, durante o processo de intervenção. [54, 56, 64, 65]

¹⁷ Estes papéis são sobretudo produzidos a partir de fibras de *kozo* (ou *paper-mulberry*), *mitsumata* e *gampi*, originárias de plantas herbáceas, arbustos e algumas plantas dicotiledóneas [59].

¹⁸ B36 Starch Paste Powder ®.

¹⁹ Klucel G (SY26) ®.

Devido ao estado de conservação frágil em que o manuscrito se encontrava, a primeira fase de intervenção passou pela realização de uma caixa rígida de cartão *acid-free*²⁰ para acondicionamento, permitindo o transporte e o manuseio da peça sem estar sujeita a tensões.

De modo a registar o processo de intervenção e poder realizar-se comparações entre o estado anterior e posterior ao da intervenção, procedeu-se ao levantamento fotográfico da obra, documentação que esclarece quaisquer dúvidas que especialistas e estudiosos possam colocar no futuro. O tratamento do manuscrito compreendeu as fases a seguir descritas.

O tratamento do manuscrito compreendeu diferentes fases (para mais detalhes, ver Anexo VI):

Limpeza a seco, durante a remoção dos cadernos. Estes foram limpos, individualmente, de restos de linhas e outros resíduos ao longo dos festos²¹. Para tal, além da *smoke sponge* foram utilizados utensílios como o pincel japonês, bisturi e espátula (ver Figuras 2.18) [57, 59].

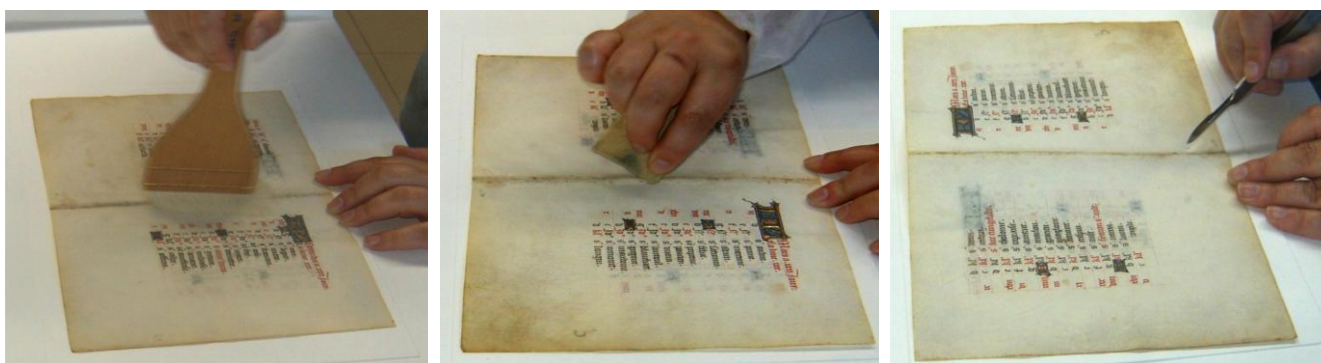


Figura 2.18: Limpeza dos fólhos com pincel japonês (esquerda), seguido de *smoke sponge* (centro) e remoção de colas incrustadas com bisturi/espátula (direita).

Limpeza semi-aquosa, somente em casos de resíduos cola presentes nos festos que não saíram com o processo de limpeza referido anteriormente. Realizou-se a limpeza com um cotonete minimamente humedecido na solução (50% H₂O/50% CH₃CH₂OH) (ver Figura 2.19). As guardas em papel, após uma limpeza mecânica (ver Figura 2.20 (a)) e depois de testada a solubilidade da tinta das inscrições presentes, foram removidas das pastas através da sua humificação geral com a mesma solução e, se necessário, com H₂O. Depois de removidas, foram sujeitas a um banho de água em que a temperatura foi sendo aumentada gradualmente (nunca superior a 40°) (ver Figura 2.20 (b)), já que não se observaram resultados satisfatórios com a H₂O à temperatura ambiente, uma vez que existiam zonas impermeáveis. Seguidamente, realizou-se um banho com “água cal” (solução de hidróxido de cálcio) (ver Figura 2.20 (c)) para repor a reserva alcalina, que resultou no pH 8, observando-se igualmente, a olho nu, um aumento da alvura do papel das guardas, que é confirmado pelo aumento dos valores de

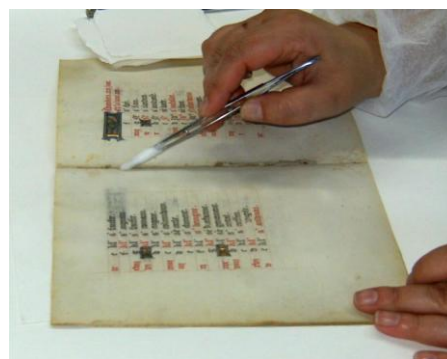


Figura 2.19: Limpeza localizada com 50%H₂O e 50% CH₃CH₂OH.

²⁰ Este cartão obedece às especificações mais exigentes para acondicionamento: pH7.5-9.5, reserva alcalina, sem lenhina e ácidos, proporcionando um micro-clima ideal.

²¹ Todas as linhas e resíduos foram guardados e fotografados devidamente.

ΔL^* , correspondente a um aumento da luminosidade, e diminuição do amarelecimento comprovado pelos valores de Δb^* (ver Anexo VII) [66, 67].

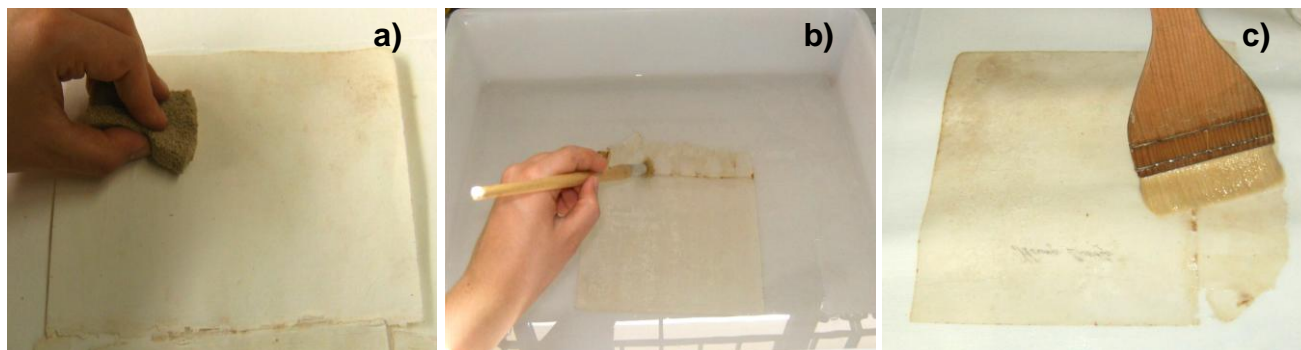


Figura 2.20: Limpeza das guardas com *smoke sponge* (esquerda), seguido de uma limpeza química com água normal e quente (40°) (centro) e por fim, limpeza química com água de hidróxido de cálcio (direita).

Reforço das guardas, com o papel japonês e cola de amido, tornando-se possível costurar e colar novamente às pastas as guardas fragilizadas (ver Figura 2.21).

Reforço dos festos e rasgões dos fólhos, com colagénio sintético e amido, aplicado sobre as lacunas dos festos dos bifólios interiores dos cadernos por onde passará a linha de costura e rasgões presentes nas margens. (ver Figura 2.22(a)).

Reforço de lacunas, com o pergaminho e cola de amido, nos bifólios exteriores do caderno, com o objectivo de criar resistência para a costura sobre nervos e reforço do lombo. Para os fólhos truncados propôs-se o preenchimento total com a inserção de uma nova folha de pergaminho que respeitasse as características dos fólhos originais mas fosse perfeitamente identificável, respeitando a autenticidade da obra e os vestígios da sua história individual. (ver Figura 2.22 (b)).



Figura 2.21: Reforço da guarda com papel japonês e cola de amido.

Planificação dos fólhos, durante todo o tratamento, os cadernos foram mantidos debaixo de peso controlado de modo a manterem o formato em que iriam ser cosidos. Por outro lado, os bifólios que apresentavam vincos consideráveis e sem iluminuras foram sujeitos a uma humedificação ligeira com humidificador ultrassónico e foram deixados na prensa, com prensagem moderada, para evitar a possibilidade de aumento de transparência parcial [56, 57, 59].



Figura 2.22: Reforço dos festos (dos bifólios interiores) e margens com colagénio e cola de amido (esquerda) e reforço dos festos (dos bifólios exteriores) com pergaminho e cola de amido (direita).

Consolidação e limpeza da pele da encadernação, com solução de *Kluce! G* e limpeza pontual da encadernação com bisturi e espátulas (ver Figura 2.23 e 2.24). [60,65]



Figura 2.23: Abertura da encadernação para criar espaço para o corpo do livro e aplicação de Klucel G.



Figura 2.24: Interior da lombada antes da aplicação de Klucel G e espátula/bisturi (acima) e depois da aplicação (abaixo).

Com este tratamento atingiu-se um dos principais objectivos: evitar o aumento do tamanho da lombada relativamente ao inicial. Falta proceder ao preenchimento total dos fólhos truncados com pergaminho, e posteriormente, realizar-se a costura do corpo do livro e dar início à fase de reencadernação, deixando o espaço necessário ao longo da charneira para protecção integral do corpo do livro.

2.7.3 Conservação Preventiva

Após o tratamento, propõem-se a adopção de medidas no âmbito da conservação preventiva, com o objectivo de manter a obra no seu estado actual e evitar alterações futuras no manuscrito 24. A conservação preventiva abrange o controlo de um amplo número de factores, tais como: restrição e controlo de acesso e manipulação de objectos; normas adequadas de manutenção e higienização regular; planos de acção em caso de emergência; sistema de segurança contra vandalismo, incêndio ou roubo; mobiliário adequado para acondicionamento dos objectos; assim como a formação e educação do público e utilizadores das obras [59, 68]. Estas medidas são factores essenciais para a conservação, beneficiando com elas não só o objecto de estudo como a restante colecção. Uma vez que é impossível desenvolver, no presente trabalho, todos estes factores, serão apenas apresentados os mais relevantes para a conservação directa do objecto: temperatura (T), humidade relativa (HR) e iluminação.

Deve-se ter em conta que estamos perante um objecto compósito, nomeadamente o couro, pergaminho, papel, iluminuras e tintas manuscritas, que têm diferentes características e, conseqüentemente, necessidades de conservação diferentes. Isto implica uma solução de compromisso que responda ao maior número de necessidades e às mais relevantes para preservação a longo prazo da obra. Uma vez que no final do tratamento do manuscrito este voltará para a biblioteca do Palácio Nacional de Mafra e será guardado dentro de um cofre, a tomada de decisão terá também que estar em concordância com as características deste edifício histórico. A biblioteca tem uma T bastante baixa e aparentemente estável, dada a grossura das paredes do edifício, o que é um factor positivo para a conservação desta obra. Como é sabido, a velocidade das reacções químicas multiplicam-se com o aumento da T, pelo que a baixa T pode reduzir muito a deterioração química nos objectos, sobretudo em materiais orgânicos como é o caso de estudo [56, 59, 68]. No entanto, quando baixa a T a HR aumenta e vice-versa. Tendo em conta que o papel necessita de uma HR demasiado baixa para o pergaminho e couro recomenda-se uma HR em redor dos 55% [69]. A HR é um factor importante na deterioração dos objectos, uma vez que a água é um componente crucial na biodegradação e em muitas reacções químicas, e vários compostos atmosféricos podem ser dissolvidos na água e depositados nos objectos, desencadeando reacções químicas que de outra forma não ocorreriam ou seriam muito lentas. As oscilações de HR também são danosas, sobretudo para o pergaminho que se deforma. Esta movimentação natural, ao longo dos anos, pode acarretar ainda a perda de adesão da camada pictórica [59, 68]. Ora, com T baixas não será fácil manter uma HR de 55% mas ao acondicionar a obra em espaços fechados, como os cofres ou vitrinas de exposição, podem ser incluídos materiais de absorção de humidade. Também a caixa de acondicionamento do manuscrito referida anteriormente (ver Anexo VIII), em cartão *acid-free*, é uma mais-valia à conservação da obra, uma vez que o material de que é composta tem a presença de reserva alcalina e ausência de ácidos e lenhina, criando deste modo um microclima estável e que ao mesmo tempo evita que a T e HR afectem directamente o manuscrito.

Por fim, outro factor importante são as radiações luminosas, em caso de exposição ou consulta. As radiações devem ser mantidas numa margem aceitável de 50lux e devem-se eliminar as fontes de radiação UV e luz solar directa, de forma a não causar deterioração no objecto [56, 59, 68, 69].

3. Conclusões Finais

O livro de horas, manuscrito 24, foi alvo de um estudo detalhado a nível dos materiais e técnicas, contribuindo para a valorização do manuscrito, mas também para efectuar a proposta de tratamento a nível de conservação e restauro.

Os manuscritos 22 e 24 possuem uma variedade cromática e material considerável. Podemos afirmar que o manuscrito 23 se destaca dos restantes dois no que diz respeito aos materiais da cor. De uma forma geral, os materiais encontrados e as técnicas utilizadas estão de acordo com o que sabemos ter sido utilizado em manuscritos iluminados no séc. XV. Podemos ainda acrescentar que se trata de uma paleta luxuosa (ver Anexo IX), onde se encontram as cores mais belas, duradouras e preciosas. Aos pigmentos já utilizados na iluminura medieval dos séculos XII-XIII adicionaram-se dois novos corantes, as lacas pau-brasil e amarelo de gamboge (este último, verificado, nomeadamente, nas figuras apostas já no decorrer do século XVII), dois pigmentos amarelos sintéticos, o amarelo de chumbo e estanho (tipo I) (Pb_2SnO_4) e o ouro musivo (SnS_2); e ainda um sulfato de cobre básico, verde, que propomos ser uma brochantite ($Cu_4SO_4(OH)$), ou uma mistura desta com langite ($CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$). Possivelmente estes sulfatos de cobre básicos terão sido obtidos por síntese, uma vez que não temos informação de minas de onde estes pudessem ser adquiridos, de fácil realização, precipitando através da adição de uma base a uma solução de sulfato de cobre, como levado a cabo neste trabalho. De notar, no entanto, que não encontramos descrição da sua produção em tratados ou receituários medievais.

As diversas cores analisadas são temperadas tanto com ligante vegetal (polissacarídeo, como por exemplo a goma arábica), proteico (por exemplo, clara de ovo ou cola de pergaminho) ou a mistura de ambos, estando de acordo com os materiais e métodos descritos nos tratados referidos na introdução.

Nos manuscritos observa-se, ainda, a presença abundante de ouro e, em alguns fólios, a presença de prata, profusamente aplicada nos fundos das iluminuras do manuscrito 24. O primeiro, aplicado como folha de ouro, encontra-se muito desgastado e, a prata, por seu lado, encontra-se embaciada e escurecida devido à sua oxidação. Algumas das cores, como os verdes, azuis e brancos apresentam perda de adesão ao suporte, nalguns casos muito extensa, como o verde usado no fólio 24 do manuscrito 23.

Tendo em conta que o manuscrito 24 aponta, com base na análise dos textos, para a região de Autun (!), não podemos garantir, como proposto por Inès Villela-Petit, que a presença de rosas baseados na laca pau-brasil e azuis em lápis-lazúli seja marca exclusiva de oficinas parisienses. Ainda que estas os usassem, noutras oficinas, longe de Paris, estes materiais também eram aplicados, tal como o presente estudo demonstra. Serão necessários estudos mais aprofundados para poder correlacionar materiais e técnicas de construção da cor com oficinas específicas.

De uma forma geral, podemos afirmar que as cores analisadas são as originais, não tendo sofrido qualquer intervenção de restauro. Este facto reforçou uma proposta de intervenção no manuscrito 24 centrada na encadernação e limpeza. O tratamento de conservação e restauro exigiu decisões de conservação complexas que abrangem diferentes áreas do conhecimento, tais como história da propriedade, técnicas de conservação e restauro, actuais e passadas, bem como ainda

questões relativas à autenticidade da obra e ética profissional. Foi ainda feita uma proposta para a conservação preventiva, pois, apesar de se ter restituído a estabilidade do manuscrito, é necessária uma conservação preventiva, de modo a evitar o desenvolvimento de novas alterações e, conseqüentemente, novas deteriorações.

Foi, de resto, um caso de estudo muito rico e representativo do que se pode encontrar no mundo dos documentos gráficos, abrangendo materiais desde papel, pergaminho, couro, iluminuras e tintas manuscritas.

4. Bibliografia

- [1] WIECK, R. S., *Time Sanctified: The Book of Hours in Medieval Art and Life*, London: Sotheby's Publications, (1988).
- [2] DE HAMEL, C., *A History of Illuminated Manuscripts*, Oxford: Phaidon Press Limited, (1986).
- [3] LEROQUAIS, A. V., *Les Livres d'Heures Manuscrits de la Bibliothèque Nationale*, Paris: Tomo I e II, (1927).
- [4] PASTOUREAU, M. and SIMONNET, D., *Le petit livre des couleurs*, Paris: Collection Points, Éditions du Panama, (2007).
- [5] LEMOS, Ana, *Catálogo dos Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra*, Lisboa: Ed. Instituto de Estudos Medievais da FCSH-UNL /Palácio Nacional de Mafra, (2012). (em impressão)
- [6] BRUNELLO, F., *De Arte Illuminandi, e altri trattati sulla tecnica della miniatura medievale*, Vicenza: Neri Pozza editore, (1992).
- [7] STROLOVITCH, D., *Old Portuguese in Hebrew Script: beyond O livro de como se fazem as cores*, Lisboa: Campo da Comunicação: in Afonso L.U. (ed.) *The Materials of the Image. As Matérias da Imagem*, (2010).
- [8] MERRIFIELD, M. P., *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, New York: Dover Publications, (1999).
- [9] BUTLER, A. R. et al, *Mosaic gold in Europe and China*, Chem. Br., (1993), pp 132.
- [10] DENECKERE, A. et al, *The use of mobile Raman spectroscopy to compare three full-page miniatures from the Breviary of Arnold of Egmond*, vol. 83, *Spectrochim Acta A Mol Spectrosc.*, (2011), pp 194.
- [11] CLARK, Robin J. H., *Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy*, vol. 347, *J. Mol. Struct.*, (1995), pp 417.
- [12] BICCHIERI, M. et al, *Application of micro-Raman spectroscopy to the study of an illuminated medieval manuscript*, vol. 1, *J. Cult. Heritage*, (2000), pp 277.
- [13] BRUNI, S. et al, *Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies*, vol. 55, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, (1999), pp 1371.
- [14] MELO, M. J. et al, *A study on Portuguese manuscript illumination: The Charter of Vila Flor (Flower town), 1512*, vol. 8, *J. Cult. Heritage*, (2007), pp 299.
- [15] CLARKE, M., *The analysis of medieval European manuscripts*, vol. 2, *Rev. Conservat.*, (2001), pp 3.
- [16] PICOLLO, M. et al, *Non-invasive XRF and UV-Vis-NIR reflectance spectroscopic analysis of materials used by Beato Angelico in the manuscripts Graduale n.558*, *Revista de Historia de Arte*, FCSH-UNL, (2011), pp 218.
- [17] VIÑAS, S. M., *The Technical Analysis of Renaissance Illuminated Manuscripts from the Historical Library of the University of Valencia*, Valencia: Harvard University Art Museums, Universidad Politécnica de Valencia, (1999).
- [18] MELO, M. J. et al, *The colour of medieval Portuguese illumination: an interdisciplinary approach*, vol. 1, *Revista de História da Arte*, FCSH-UNL, (2011), pp 152.
- [19] GREBE, A., *Value and Beauty: Towards a double aesthetic of colours in early romanesque book illumination*, vol. 1, *Revista de Historia de Arte*, FCSH-UNL, (2011), pp 10.
- [20] VILLELA-PETIT, I., *Palettes comparées: Quelques réflexions sur les pigments employés par les enlumineurs parisiens au début du XV^e siècle*, In *Quand la peinture était dans les livres*, Mélanges en l'honneur de François Avril, s.l: Bibliothèque National de France, (2007), pp 383.
- [21] VILLELA-PETIT, I. and GUINEAU, B., *Le Maître de Boucicaut revisité: palette et technique d'un enlumineur parisien au début du XV siècle*, vol. 6, *Art del'enlumineur: Le Maître de Boucicaut*, (2003), pp 3.

- [22] VILLELA-PETIT, I., *Les couleurs de l'enluminure: recettes de Michelino da Besozzo et d'Antonie de Compiègne*, Revista de Historia de Arte, FCSH-UNL, (2011), pp 86.
- [23] ROGER, P. S., et al, *Les lacques de brésil dans l'enluminure médiévale: reconstitution à partir de recettes anciennes*, vol. 48, Stud. Conserv., No.3, (2003), pp 203.
- [24] VILLELA-PETIT, I., *Brésil et autres rouges: dix recettes de laque médiévales*, vol. 4, Technè, (1996), pp 68.
- [25] MELO, M. J., *History of natural dyes in the ancient mediterranean world*, Thomas Bechtold Rita Mussak (Eds), John Wiley & Sons, (2009), pp 3.
- [26] CARDON, D., *Natural Des. Sources, Tradition, Technology and Science*, London: Archetype Publications, (2007).
- [27] SMITH, Robert, C., *João Frederico Ludovice, an Eighteenth Century Architect in Portugal*, vol. 18, The Art Bulletin, No.3 College Art Association, (1936), pp. 273.
- [28] [Monumento Mafra Virtual] <http://www.cesdies.net/monumento-de-mafra-virtual/cronobiblioteca> [Online]. [Acedido em 17 Setembro 2012].
- [29] [Infrared and Raman Users Group] <http://www.irug.com> [Online]. [Acedido em 29 Agosto 2012].
- [30] [RRUFF] <http://rruff.info/>, [Online]. [Acedido em 19 Setembro 2012].
- [31] [FORS of pictorial materials in the 270-1700nm range] <http://fors.ifac.cnr.it/>, [Online]. [Accessed 19 Setembro 2012].
- [32] EDWARDS, H. G., *Analytical Raman spectroscopic discrimination between yellow pigments of the Renaissance*, vol. 80, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, (2011) pp 14.
- [33] FRAUSTO-REYES, C. et al, *Raman spectroscopy for the identification of pigments and color measurement in Dugès watercolors*, vol. 74, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc., (2009), pp 1275.
- [34] GILBERT, B. et al, *Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy*, vol. 128, Analyst, (2003), pp 1213.
- [35] CENNINI, C., *The Craftsman's Handbook: Il Libro del'Arte*, Daniel V. Thompson, New York: Dover Publications, (1954).
- [36] THOMPSON, D. V., *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, New York: Dover Publications, (1956).
- [37] VASARI, G., *The Lives of the Artists*, Oxford University Press, (1998).
- [38] VITORINO, T., *A Closer Look at Brazilwood and its Lake Pigments*, Lisboa: Dissertação de Mestrado apresentada à UNL-FCT, (2012).
- [39] BROWN, M. P., *Understanding illuminated manuscripts, a guide to technical terms*, Los Angeles: Getty Museum, (1994).
- [40] ÁGUAS, H., et al, *Study of environmental degradation of silver surface*, 4th Int. Conference on Spectrosc. Ellipsometry, Sweden: Stockholm, (2007)
- [41] LÓPEZ-FRANCO, Y. L. et al, *Classification and physicochemical characterization of mesquite gum (Prosopis spp.)*, vol. 26, Food Hydroc., (2012), pp 159.
- [42] LÓPEZ-FRANCO, Y. L. et al, *Macromolecular Dimensions and Mechanical Properties of Monolayer Films of Sonorean Mesquite Gum*, vol. 4, Macromol. Biosci., (2004), pp 865.
- [43] COIMBRA, M. A., *Estrutura de Polissacarídeos - Os polissacarídeos das paredes celulares dos frutos e as propriedades que estes conferem aos alimentos*, in Química de Polímeros, MELO, J. S. S. et al, , Coimbra: Imprensa da Universidade, (2004), pp 591.
- [44] PINZARI, F., et al, *Biodegradation of inorganic components in paper documents: Formation of calcium oxalate crystals as a consequence of Aspergillus terreus Thom growth*, vol. 64, Int. Biodeterior. Biodegrad., (2010), pp 499.
- [45] DABINETT, T. et al, *Synthesis and stability of wroewolfeite, Cu₄SO₄(OH)₆·2H₂O**, vol. 80, Pure Appl. Chem., (2008), pp 1317.

- [46] BARTON, P. B. and BETHKE, P., *Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals*, vol. 258-A, Am. J. Sci., (1960), pp 21.
- [47] FROST, R. L., *The structure of the mineral leogangite $Cu_{10}(OH)_6(SO_4)(AsO_4)_4 \cdot 8H_2O$ -Implications for arsenic accumulation and removal*, vol. 82, Spectrochim Acta A Mom Biomol. Spectrosc., (2011), pp 221.
- [48] ADAM, C., *Restauration des manuscrits et des livres anciens*, Erec, France: Puteaux, (1984).
- [49] HAINES, B. M., *The fibre structure of leather*, in Conservation of Leather and Related Materials, KITE, M. and THOMSON, R., (Eds), Elsevier Ltd, (2006), pp 17.
- [50] [Le filigrane degli archivi genovesi] <http://www.labo.net/briquet/> [Online]. [Acedido em 19 Setembro 2012].
- [51] CAMBRAS, J., *Encadernação*, Colecção Artes e Ofícios, Lisboa: Editorial Estampa, (2004).
- [52] FREITAS, M. B. L., *Manual do Encadernador*, Lisboa: A Arte do Livro, Edinova, (1937).
- [53] MIDDLETON, B. C., *The Restoration of Leather Binding*, John von Hoelle (Eds), Oak Knoll Press, (1998).
- [54] WOODS, C. S., *The conservation of parchment*, in Conservation of Leather and Related Materials, KITE, M. and THOMSON, R., (Eds), Elsevier Ltd, (2006), pp 200.
- [55] MOWERY, F., *Products and Services, Chemical Sponges*, vol. 15, Abbey Newsletter, No. 7, (1991), pp 120.
- [56] [American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works] http://www.conservation-wiki.com/w/index.php?title=Book_%26_Paper [Online]. [Acedido em 15 Setembro 2012].
- [57] GULBENKIAN, M. C., *A Arte do Ocidente*, in Do Bisturil ao Laser, Oficina de Restauo, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, (1995), pp 59.
- [58] BRUCE, J., *Consolidation by lamination*, vol. 5, Canberra: ICCM Bulletin, No.1, (1979), pp. 43.
- [59] VINÃS, S. M., *La Restauracion Del Papel*, Madrid: tecnos, (2010).
- [60] WOODS, M., *The Case for Casing*, Library Conservation News, No. 14, (1987), pp 1.
- [61] BEOTHY-KOZOCSA, I., *Report on Parchment Codex Restoration Using Parchment and Cellulose Fibre Pulp*, Sydney: ICOM Committee for Conservation: 8th triennial meeting, (1987), pp 641.
- [62] BAER, N. S. et al, *An Evaluation of Poly(Vinyl Acetate) Adhsives for use in Paper Conservation*, vol. 2, Restaurator, (1975), pp. 121.
- [63] HOWELLS, R. et al, *Polymer dispersions artificially aged*, Paris: Conference Preprints: [n.s.] Bromelle et al, (Eds), London, England: IIC, (1984), pp. 36.
- [64] MURPHY, C., *The Treatment of an Odilon Redon Chine Collé Lithograph*, *L'Art Celeste*, vol.37, J. Am. Inst. Conservat., No.3 (1998), pp 272.
- [65] CAINS, A., *Conservation of leather bookbindings: a mosaic of contemporary techniques*, in Conservation of Leather and Related Materials, KITE, M. and THOMSON, R., (Eds), Elsevier Ltd, (2006), pp 225.
- [66] [SpecialChem] <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=cielab> [Online]. [Acedido em 17 Setembro 2012].
- [67] JOHNSTON-FELLER, R., *Color Science in the Examination of Museum Objects - Nondestructive Procedures*, United States of America: The Getty Conservations Institute, (2001).
- [68] TEIJGELER, R., *Conservação Preventiva da Herança Documental em Climas Tropicais*, Lisboa: Biblioteca Nacional, (2007).
- [69] ANGUS, A. et al, *General principles of care, storage and display*, in Conservation of Leather and Related Materials, KITE, M. and THOMSON, R., (Eds), Elsevier Ltd, (2006), pp 113.
- [70] HARTHAN, J., *L'âge d'or des livres d'heures*, Paris, Bruxelas: Elsevier Séquoia, (1977).
- [71] LEROQUAIS, V., *Supplément aux livres d'heures manuscrits de la Bibliothèque National (acquisitions récentes et donation Smith-Lesouef)*, Macon: Protat-frères, (1943).

- [72] WIECK, R. S., *Painted Prayers: The Book of Hours in Medieval Art and Life*, The Pierpont Morgan Library, George Braziller Inc; New edition edition (2004).
- [73] LEMOS, A., *Os livros de horas do século XV de origem francesa em bibliotecas e instituições portuguesas. As particularidades da coleção do Palácio Nacional de Mafra*, (submetido).
- [74] LEMOS, A., *Um novo olhar sobre o Livro de Horas de D. Duarte*, Lisboa: Dissertação de mestrado apresentada à UNL-FCSH, (2009), pp 21.
- [75] EREMIN, K. et al, *Examination of pigments on Thai manuscripts: the first identification of copper citrate*, vol. 39, J. Raman Spectrosc., (2008), pp 1057.

5. Anexos

Anexo I - Tabela signos do zodíaco

Tabela I.1: Informação sobre os signos do zodíaco, cotidiano do trabalho do campo e da vida dos nobres.

	Signo do zodíaco	Tarefa tradicional de cada mês	Trabalho do mês (variações mais frequentes)
Janeiro	Aquário	Festim de Janus ou Janus de duas faces	Festim de Janus / Aquecer-se
Fevereiro	Peixes	Aquecer-se	Cortar a madeira / Podar / Cavar a terra / Festim
Março	Carneiro	Podar	Cavar a terra
Abril	Touro	Colheita de ramos floridos	Caçar com falcões
Maiο	Gêmeos	Caçar com falcões	Cavalgar / Cortejar / Tocar música
Junho	Caranguejo	Cortar / Ceifar	Tosquiar as ovelhas
Julho	Leão	Ceifa / Colheita	Colheita / Ceifa
Agosto	Virgem	Eira	Colheita / Joeirar
Setembro	Balança	Pisa da uva	Colher a uva /Semear /Arar a terra
Outubro	Escorpião	Semear	Pisar a uva / Colher a uva / Arar a terra / varejar a bolota
Novembro	Sagitário	Varejar a bolota para a engorda do porco	Matança do porco / Matança do boi / Cozedura / Fornada de pão
Dezembro	Cabra	Matança do porco	Cozedura / Fornada / Assar o porco

Bibliografia consultada:

- LE GOFF, Jacques et al, *Les Calendriers. Leurs enjeux dans l'espace et dans le temps*, Conferência de Cerisy (1-8 Julho 2000), Paris: Somogy éditions d'art, (2002).
- MANE, Perrine, *La vie dans les campagnes au moyen âge à travers les calendriers*. Paris: Éditions de La Martinière, (2004).

Anexo II – Técnicas de análise

Microscópio óptico e lupa binocular

A observação da camada pictórica foi realizada numa lupa binocular *Olympus SZH*, com captura digital das imagens.

Micro-espectroscopia de Raman

As análises efectuadas²², foram adquiridas pelo recurso a um espectrómetro de Raman *Horiba Jobin Yvon*²³, modelo *LabRaman 300*. Os espectros foram adquiridos pela utilização de dois lasers: HeNe com linha de excitação 632.8 nm (17 mW) e laser de estado sólido com linha de excitação de 532 nm (500mW). O laser foi focado com objectivas *Olympus* de 50x ou 100x. A potência do laser na amostra é alterada com filtros de densidade neutra. Todas as análises foram realizadas com um filtro permitindo a passagem de 10% da energia do laser.

Micro-análise por fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF)

Os manuscritos foram analisados pelo recurso de um espectrómetro *ArtTAX Pro*²⁴ (*Intax GmbH*) equipado com um feixe de raios X de molibdénio (Mo) de diâmetro de cerca de 70 μ m e um detector de silício XFlash®, que permite detectar elementos de número atómico ≥ 13 (alumínio). Os espectros obtidos foram interpretados com o recurso ao programa *ArTAX Control Software*. As condições de análise foram: tensão de 40 kV, intensidade de feixe de excitação de 300 μ A e tempo de acumulação de 150 segundos em atmosfera normal, excepto para as tonalidades azuis em que se utilizou atmosfera de hélio. Foram analisados três pontos por área, para cada cor.

Micro-espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (μ -FTIR)

Os espectros foram adquiridos pelo recurso a um espectrómetro de Infravermelho Nicolet Nexus²⁵ acoplado a um microscópio Continuum com um detector MCT-A arrefecido por azoto líquido. Os espectros foram recolhidos no modo transmitância com uma resolução de 4 cm^{-1} , 128 varrimentos e áreas de 50-100 μ m, pelo recurso a uma célula de diamante de compressão, Thermo. Analisou-se os espectros pelo programa de software OMINIC, registados entre o intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

Espectroscopia de Reflectância de Fibra Óptica (FORS)

As análises²⁶ FORS foram realizadas por meio de um espectro analisador ZEISS²⁷ (MCS 601 UV/VIS e MCS 611 NIR 2.2 WR) que funciona no UV-Vis-NIR. A cabeça da sonda está ligada ao instrumento por meio de fibras ópticas.

O sensor do espectroanalizador 601 MCS é um agrupamento de fotodíodos 1024 Si com 190-1025 nm gama de sensibilidade e intervalo de aquisição de dados de 0,8 nm / pixel. O outro espectroanalizador possui um detector de arranjo de InGaAs 256 fotodíodo que opera na gama 910-

²² Análises realizadas por Doutora Solange Muralha.

²³ Existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

²⁴ Existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

²⁵ Existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

²⁶ Análises realizadas por professor Dr. Marcello Picollo.

²⁷ Equipamento pertence ao Istituto di Fisica Applicada “Nello Carrara” (IFAC-CNR) - Florence.

2200 nm com a aquisição de dados de aproximadamente 5,0 nm / pixel. A radiação é dada por uma lâmpada de tungsténio-halogéneo (Zeiss modelo CLH600). Foi utilizada uma geometria 8° / 8° de medição de cerca de 1 mm de diâmetro de análise. O dispositivo foi calibrado usando um Spectralon 99%[®] padrão de reflectância difusa. Cada medição é resultado de uma média de três aquisições. Com a presente configuração instrumental, as medições foram adquiridas entre os 350-2200 nm gama.

Colorimetria

Foram realizadas medições colorimétricas para verificar a alteração da cor da superfície antes e após a intervenção de limpeza. Realizaram-se três medições em cada zona, com um colorímetro calibrado DataColor[®] com iluminante D65/10²⁸. Foram calculados os valores médios (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) com o respectivo desvio padrão.

II.1 – Mapeamento das análises



Figura II.1: PNM, ms22, fl22, A Anunciação, 1400-1410 (esquerda) e ms22, fl58, 1400-1410 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (◐) e FTIR (◑).

²⁸ Existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.



Figura II.2: PNM, ms22, fl59, *David em oração*, 1400-1410 (esquerda) e ms22, fl71v, *A Crucifixão*, 1400-1410 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (◦).



Figura II.3: PNM, ms22, fl74, *Pentecostes*, 1400-1410 (esquerda) e ms22, fl76v, *O Ofício dos defuntos*, 1400-1410 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (◦), FTIR (◦) e FORS (◦).

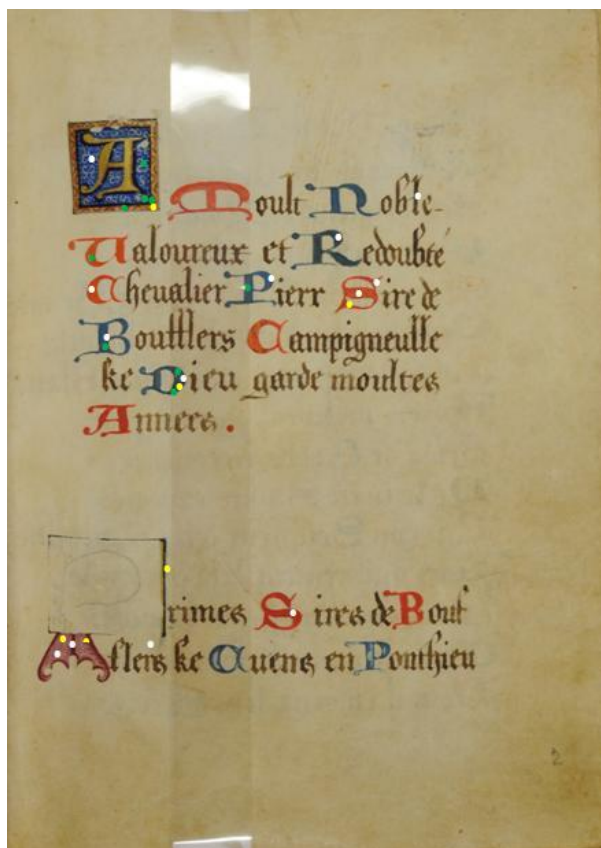
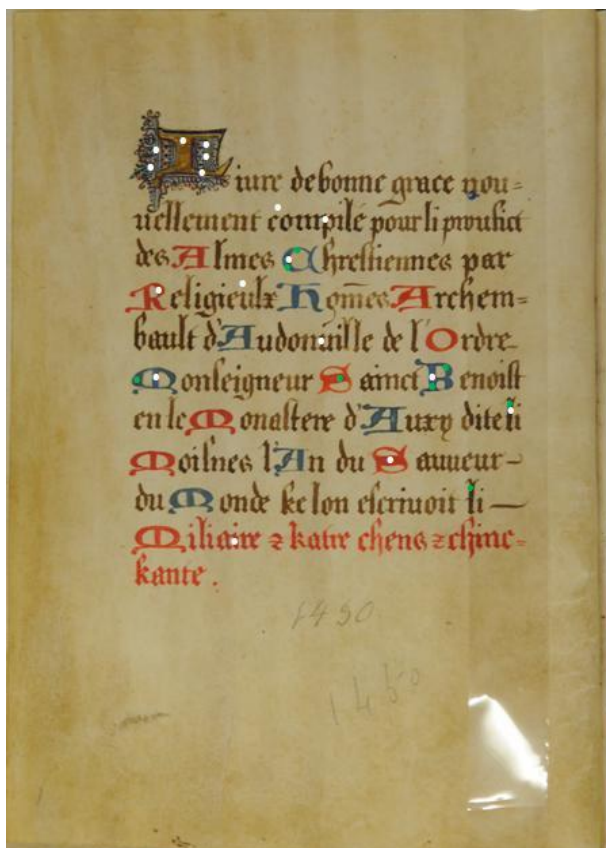


Figura II.4: PNM, ms23, fl1v, século XVII (esquerda) e ms23, fl2, século XVII (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (•) e FTIR (•).

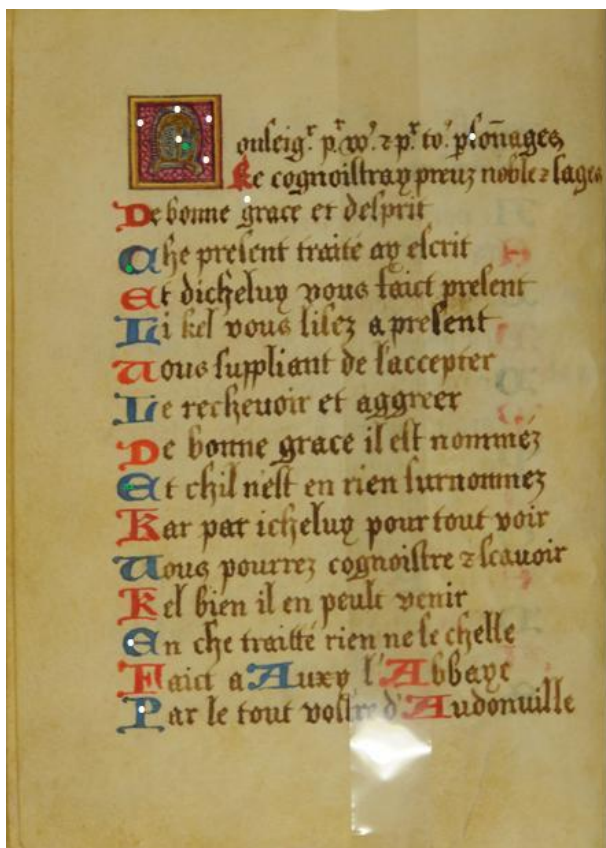


Figura II.5: PNM, ms23, fl3v, século XVII (esquerda) e ms23, fl16, A pecadora arrependida, século XVII (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (•).

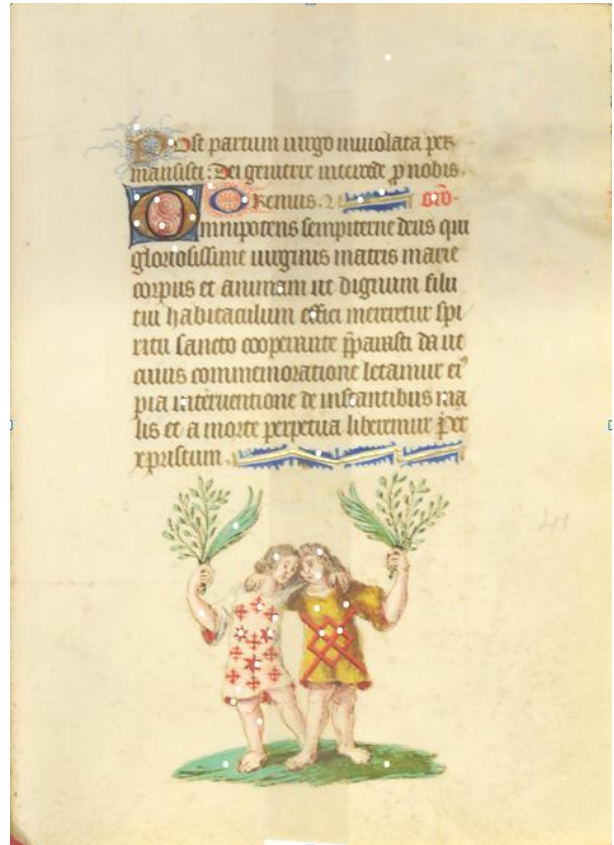


Figura II.6: PNM, ms23, fl24, A Virgem no tear e anjo, 1410-1430 (esquerda) e ms23, fl41, figuras acrescentadas no século XVII (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (◐) e FTIR (◑).

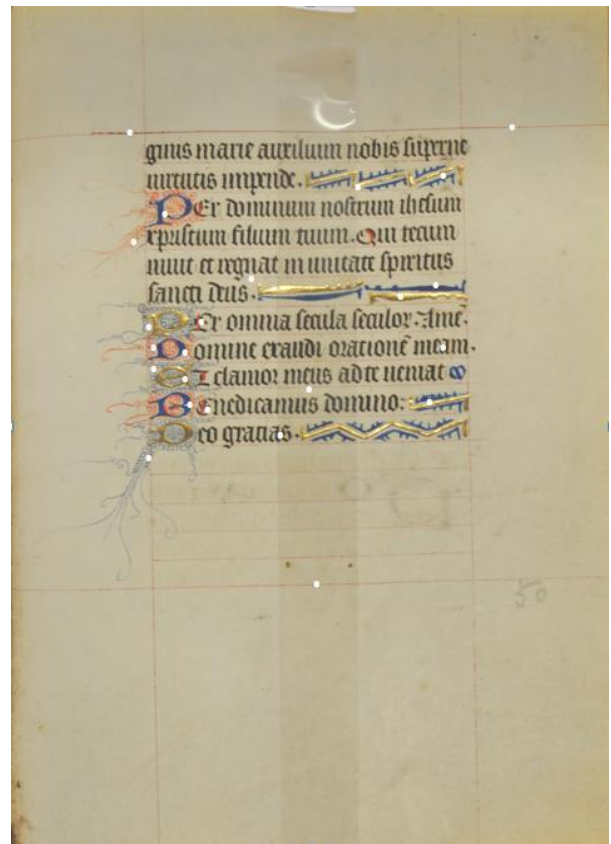


Figura II.7: PNM, ms23, fl46, figuras acrescentadas no século XVII (esquerda) e ms23, fl50, 1410-1430 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (◐) e FTIR (◑).

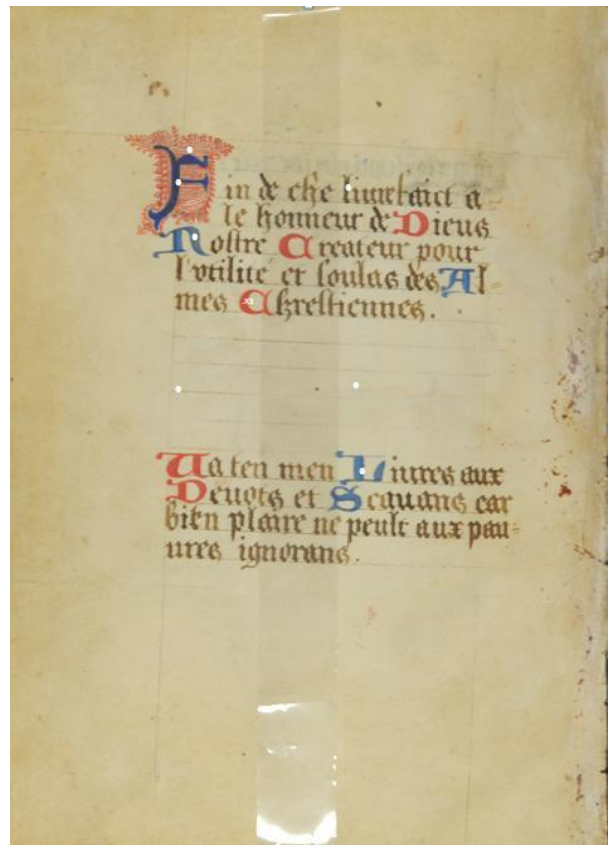


Figura II.8: PNM, ms23, fl88v, século XVII (esquerda) e ms23, fl128v, século XVII (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•).



Figura II.9: PNM, ms23, fl129, Brasão dos Boufflers, século XVII (esquerda) e ms24, fl13, S. João Evangelista, Ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (•) e FTIR (•).

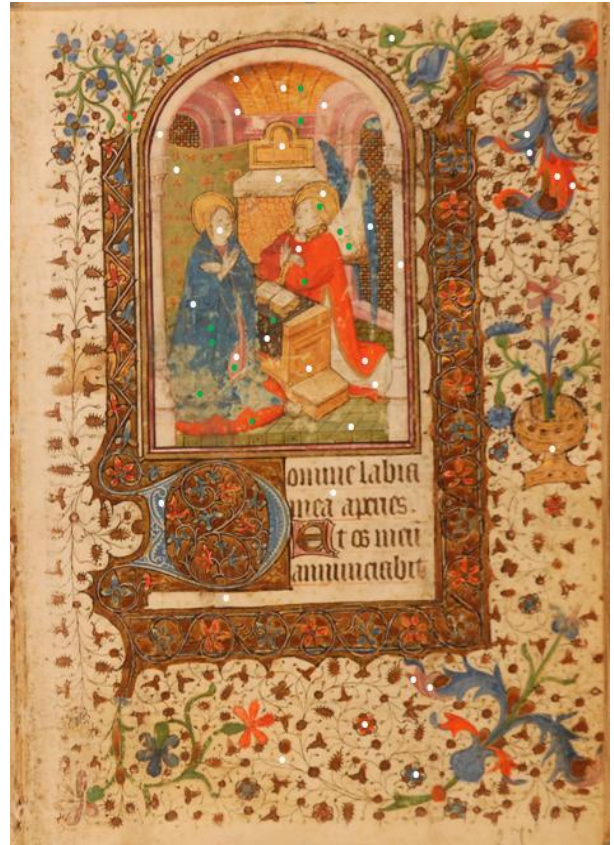


Figura II.10: PNM, ms24, fl17v, *A Virgem com o Menino e doadora com as suas filhas*, ca.1420 (esquerda) e ms24, fl27, *A Anunciação*, ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (◐) e FTIR (◑).



Figura II.11: PNM, ms24, fl53, *A Natividade*, ca.1420 (esquerda) e ms24, fl60, *O Anúncio aos pastores*, ca.1420 (esquerda). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (◐), FTIR (◑) e FORS (◒).

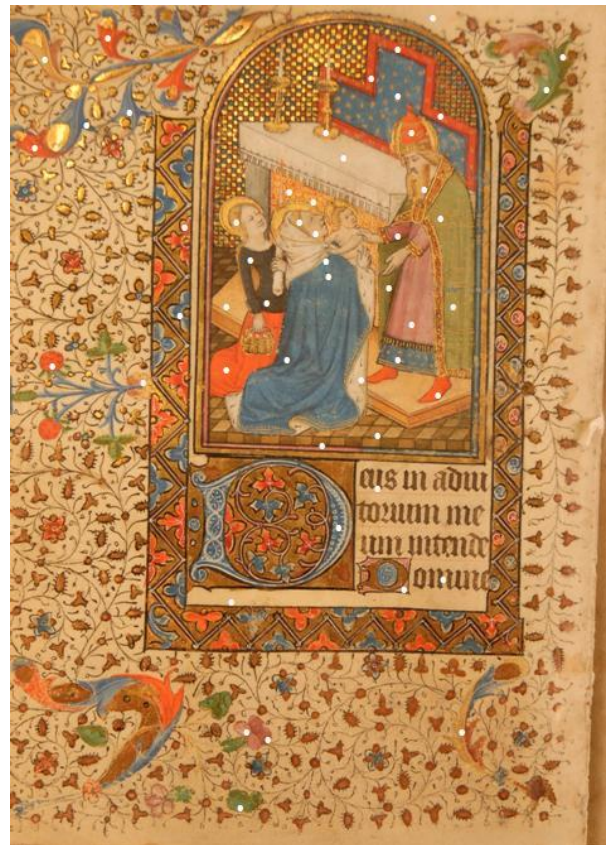


Figura II.12: PNM, ms24, fl65v, *A Adoração dos Reis Magos*, ca.1420 (esquerda) e ms24, fl70v, *A Apresentação no Templo*, ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (◐).



Figura II.13: PNM, ms24, fl75v, *Fuga para o Egito*, ca.1420 (esquerda) e ms24, fl90, *David em oração*, ca.1420 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (◐).



Figura II.14: PNM, ms24, fl105v, ca.1420 (esquerda) e ms24, fl112, *Pentecostes*, 1470 (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•) e Raman (◐).



Figura II.15: PNM, ms24, fl116v, *O cortejo fúnebre*, ca.1420 (esquerda) e ms24, fl153, *Santa Ana ensinando a Virgem a ler e doadora*, 2ª metade do século XV (direita). Mapeamentos das análises: XRF (•), Raman (◐), FTIR (◑) e FORS (◒).

II.2 – Síntese de um sulfato de cobre: Brochantite

Brochantite: Um recipiente de vidro foi preenchido com 40 ml de solução de metal (CuSO_4 1M). Sobre agitação magnética e continuada medição do pH, foram adicionados 60 ml de uma solução de NaOH (1 M) lenta e continuamente. Quando o ácido é neutralizado o pH sobe rapidamente e interrompe-se a adição da solução base quando se atinge um pH 6 – 7.20, altura em que se obtém o mineral Brochantite.

Bibliografia consultada:

- MARANI, D., *Alkaline Precipitation and aging of Cu (II) in the presence of sulfate*, vol. 29, Wat. Res., (1995).

Anexo III – Biblioteca espectral

III.1 – Espectros FTIR

III.1.1 – Colorantes e cargas

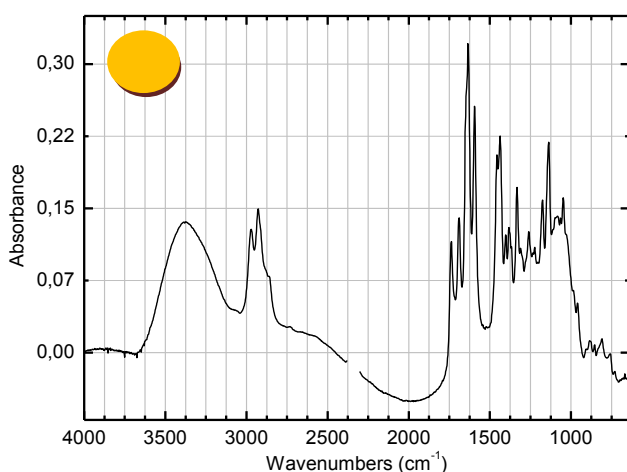


Figura III.1: Espectro de FTIR de goma guta da base de dados do DCR.

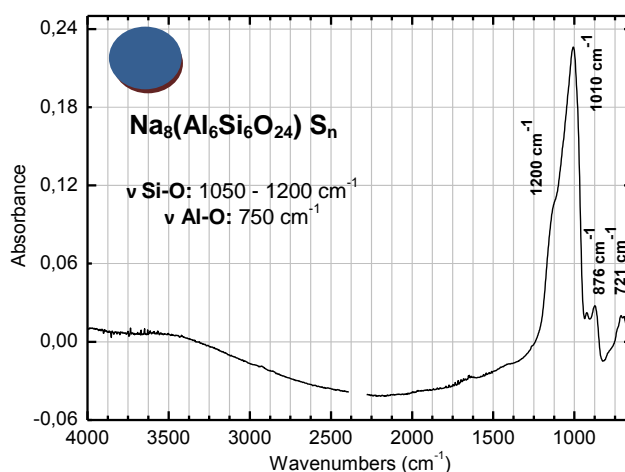


Figura III.2: Espectro de FTIR de lápis-lazúli da base de dados do DCR.

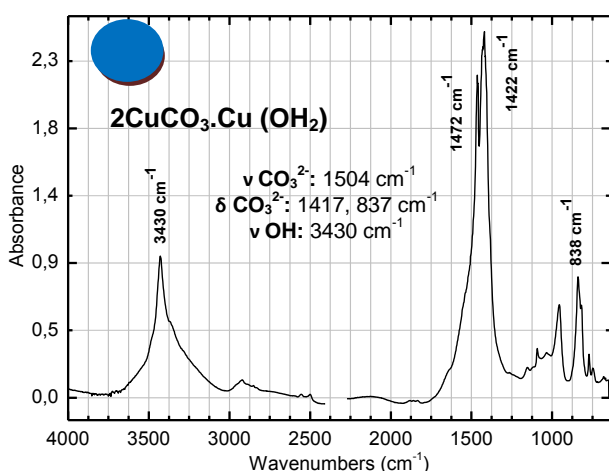


Figura III.3: Espectro de FTIR de azurite da base de dados do DCR.

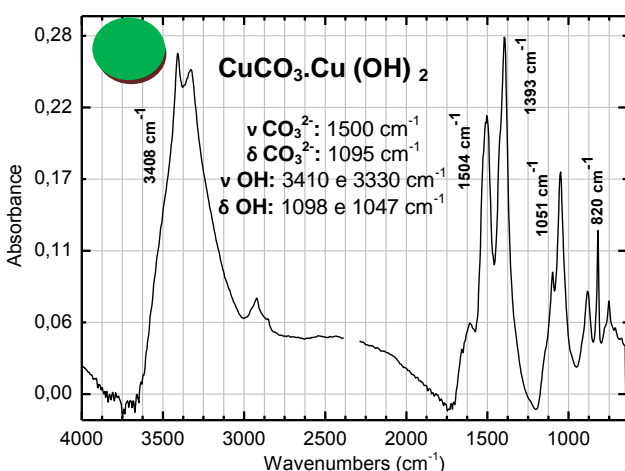


Figura III.4: Espectro de FTIR de malaquite da base de dados do DCR.

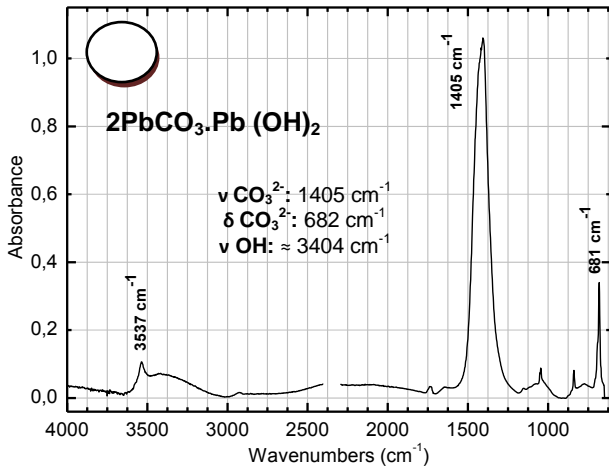


Figura III.5: Espectro de FTIR de branco de chumbo do ms23, fl24.

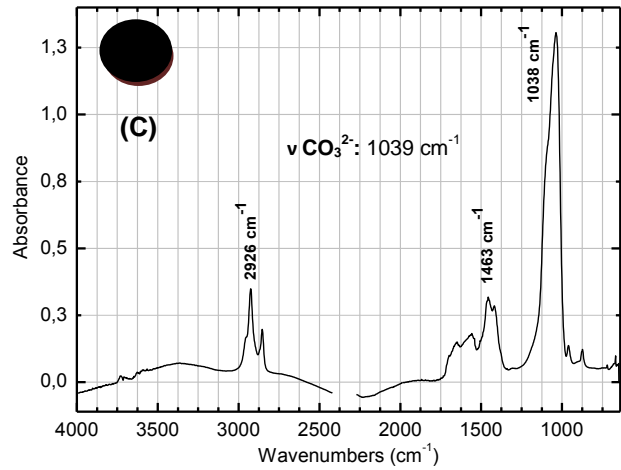


Figura III.6: Espectro de FTIR de negro de carvão da base de dados do DCR.

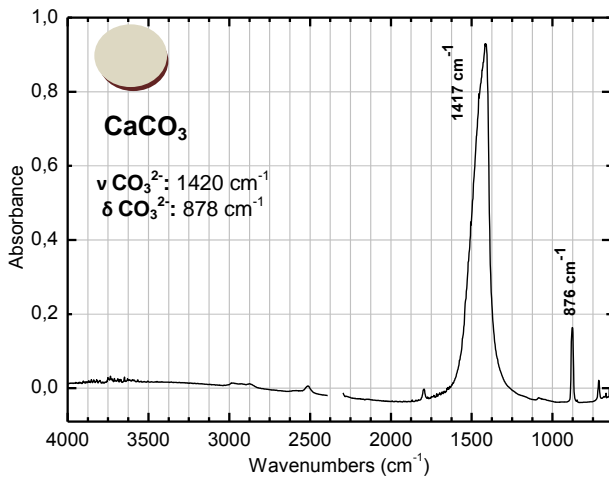


Figura III.7: Espectro de FTIR de carbonato de cálcio da base de dados do DCR.

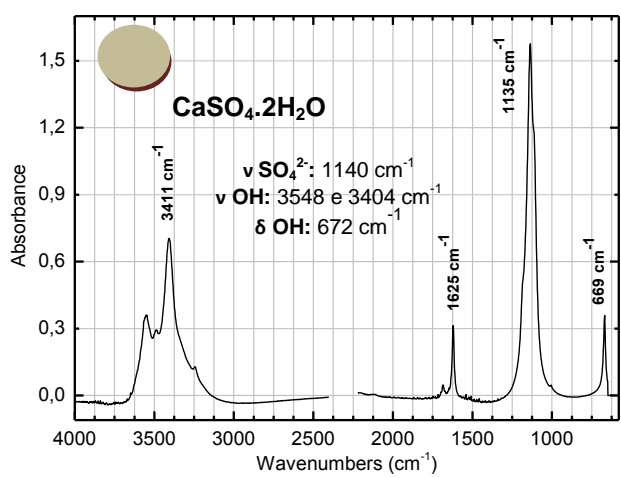


Figura III.8: Espectro de FTIR de gesso da base de dados do DCR.

III.1.2 – Ligantes

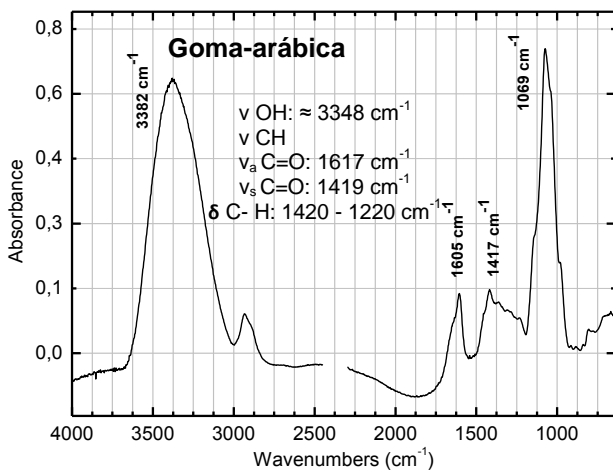


Figura III.9: Espectro de FTIR de goma-arábica da base de dados do DCR.

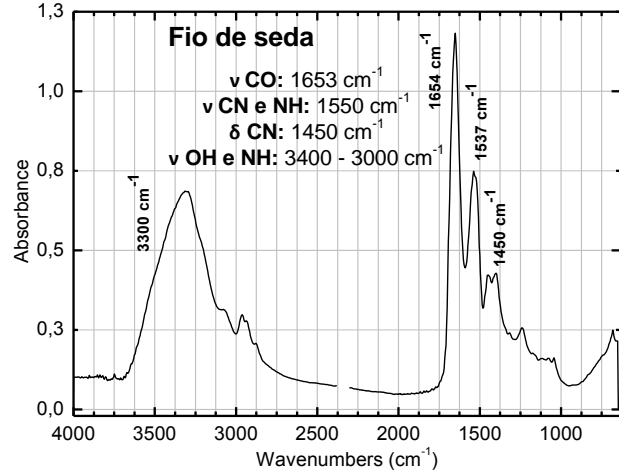


Figura III.10: Espectro de FTIR de fio de seda do ms22, fl76v.

III.2 – Espectros Raman

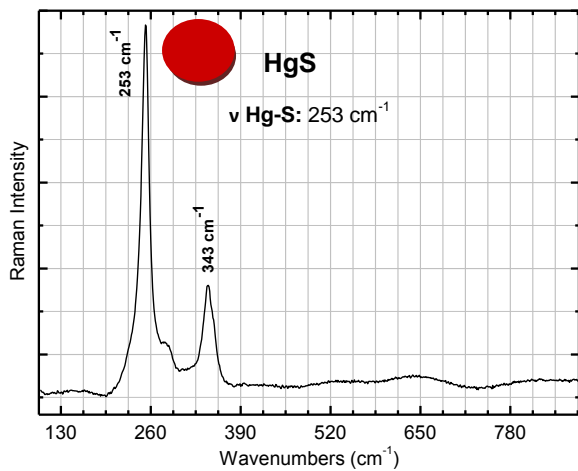


Figura III.11: Espectro de Raman de vermelho da base de dados do DCR.

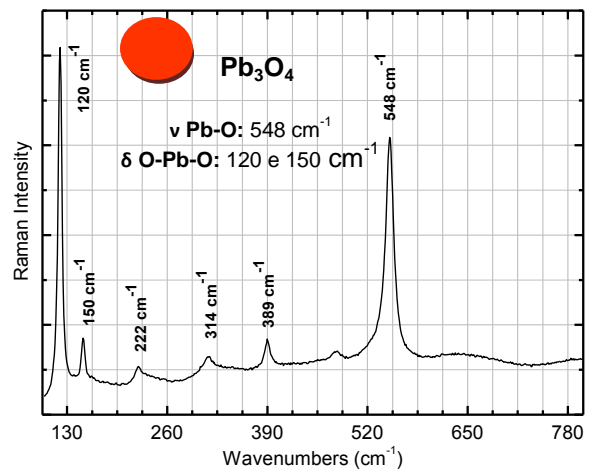


Figura III.12: Espectro de Raman de minio da base de dados do DCR.

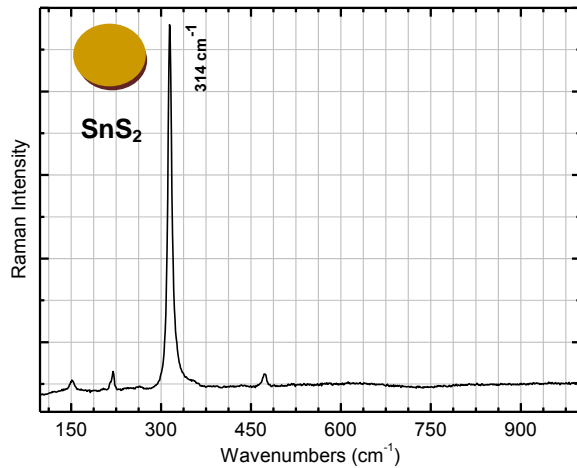


Figura III.13: Espectro de Raman de ouro musivo da base de dados do DCR.

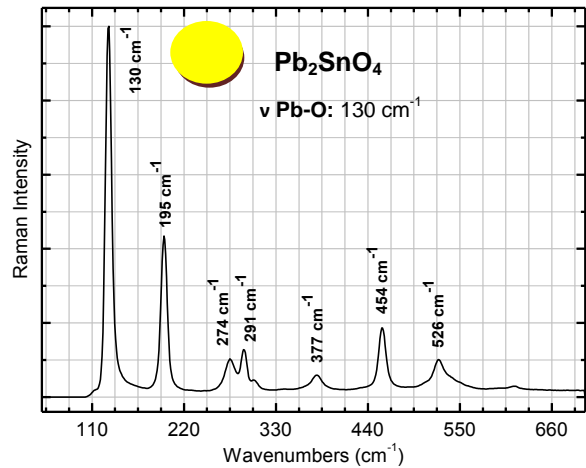


Figura III.14: Espectro de Raman de amarelo de chumbo e estanho da base de dados do DCR.

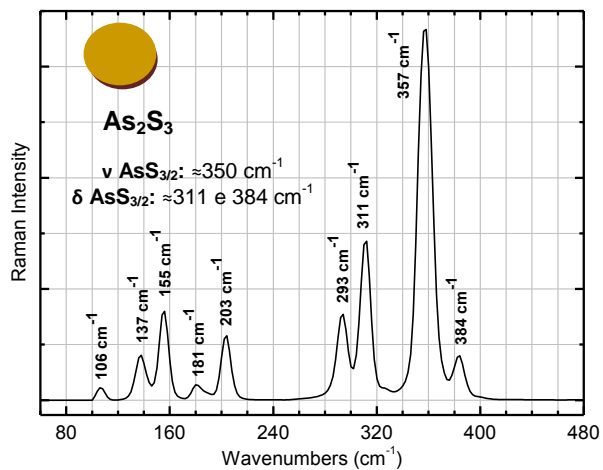


Figura III.15: Espectro de Raman de ouropigmento da base de dados do DCR.

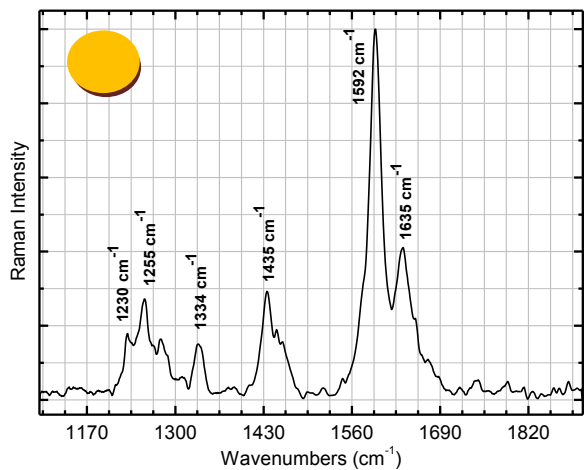


Figura III.16: Espectro de Raman de gamboge da base de dados do DCR.

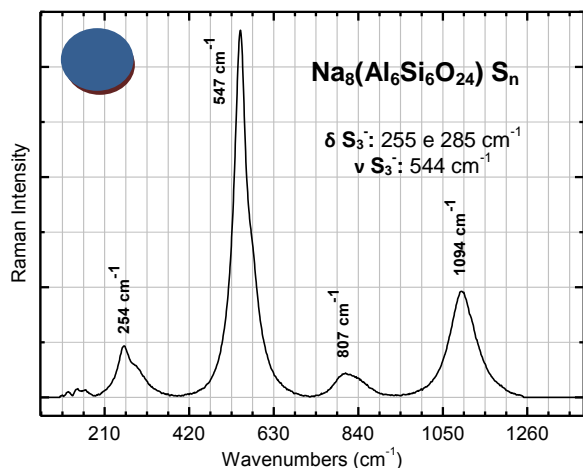


Figura III.17: Espectro de Raman de lápis-lazúli da base de dados do DCR.

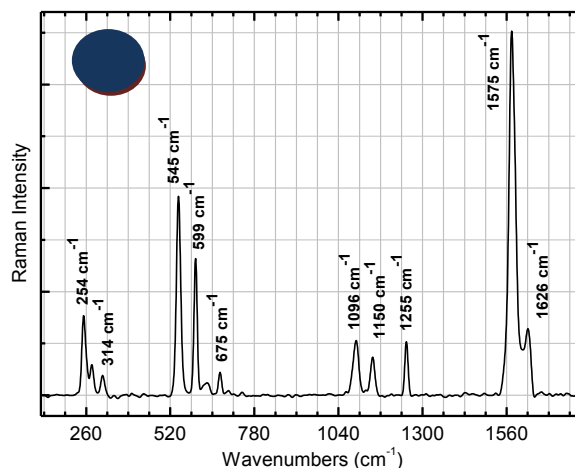


Figura III.18: Espectro de Raman de índigo da base de dados do DCR.

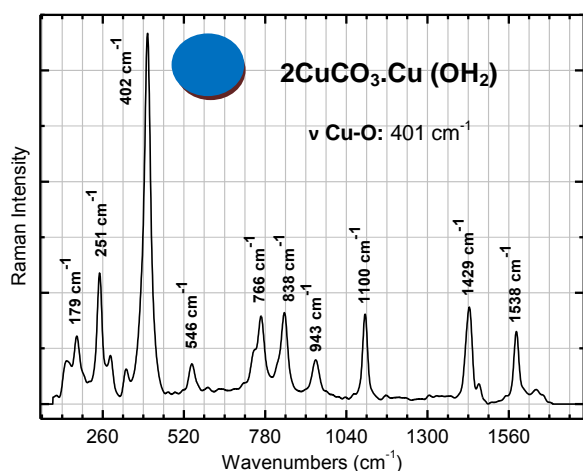


Figura III.19: Espectro de Raman de azurite da base de dados do DCR.

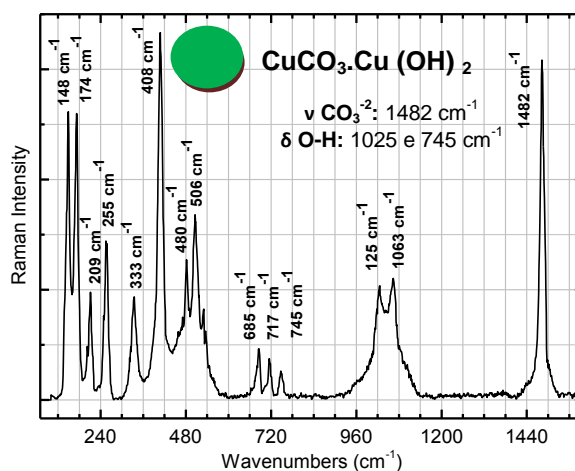


Figura III.20: Espectro de Raman de malaquite da base de dados do DCR.

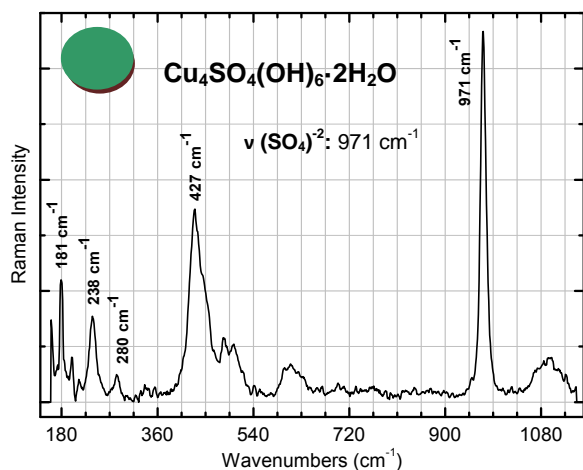


Figura III.21: Espectro de Raman de langite da base de dados do DCR.

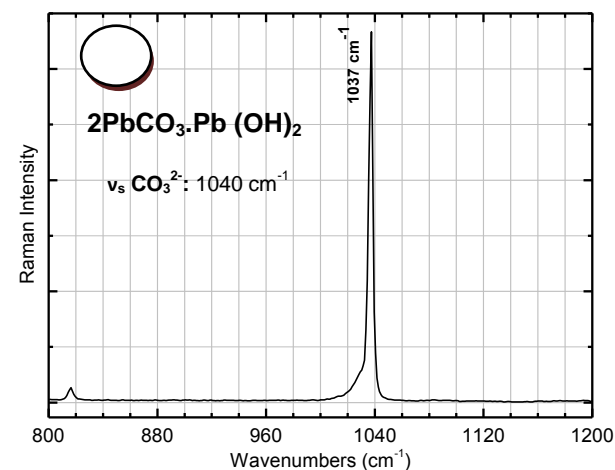


Figura III.22: Espectro de Raman de branco de chumbo da base de dados do DCR.

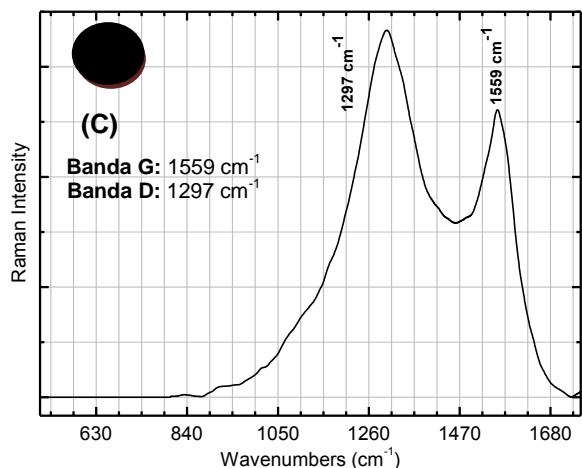


Figura III.23: Espectro de Raman de negro de carvão da base de dados do DCR.

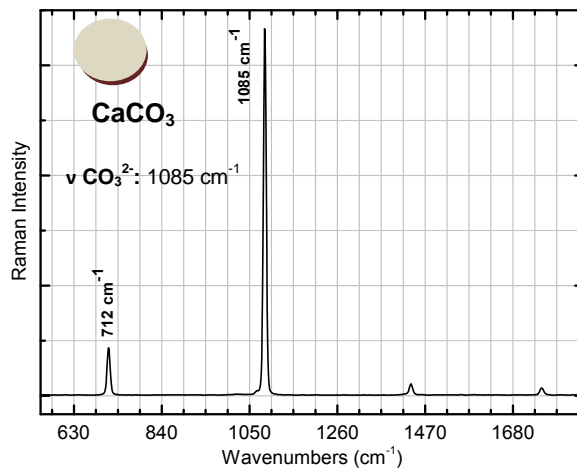


Figura III.24: Espectro de Raman de calcite da base de dados do DCR.

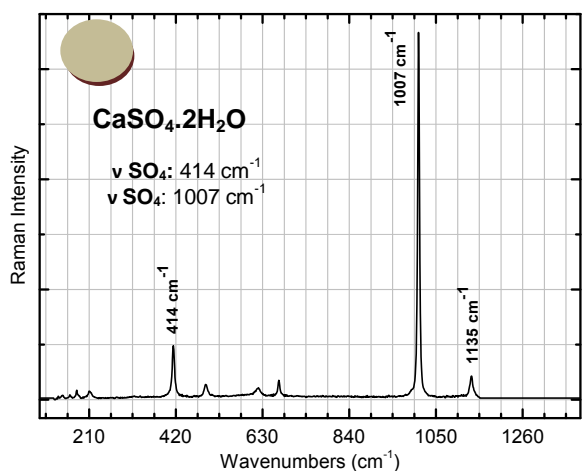


Figura III.25: Espectro de Raman de gesso da base de dados do DCR.

III.3 – Espectros FORS

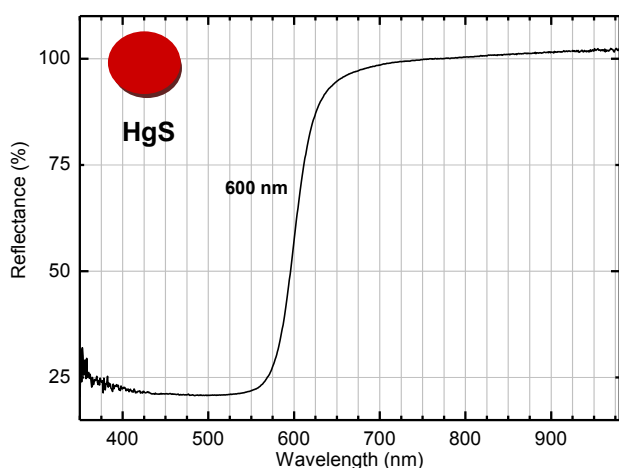


Figura III.26: Espectro FORS de vermelhão do ms24, fl116v.

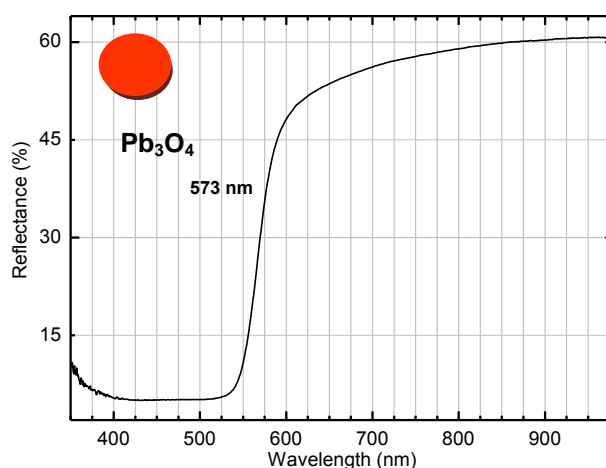


Figura III.27: Espectro de FORS de mímio do ms22, fl60.

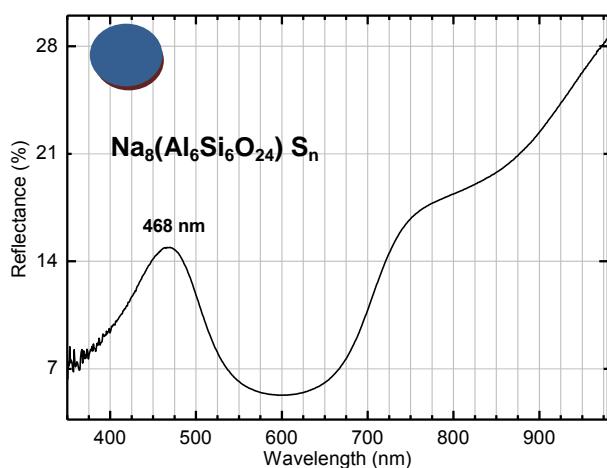


Figura III.28: Espectro de FORS de lápis-lazúli do ms22, fl22.

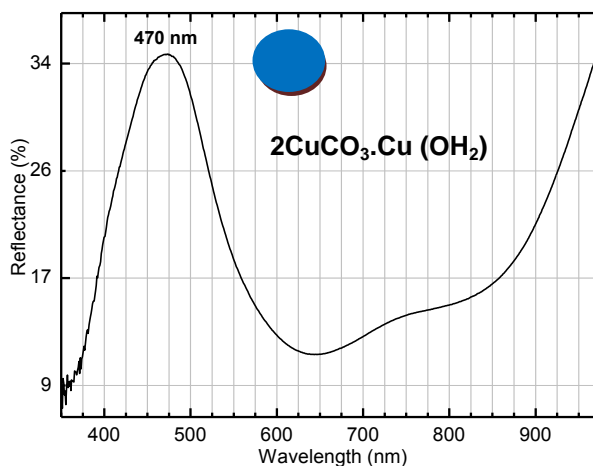


Figura III.29: Espectro de FORS de azurite do ms24, fl60.

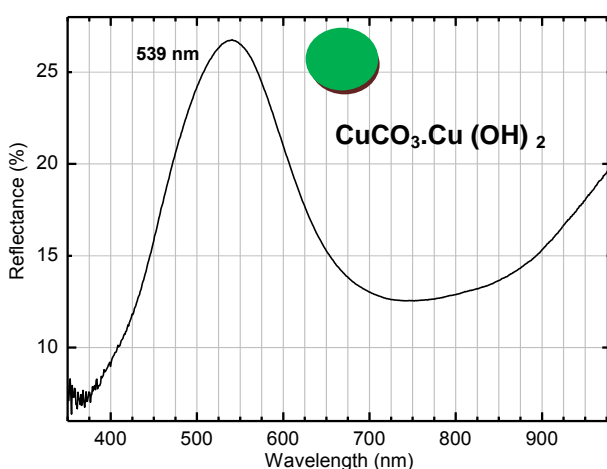


Figura III.30: Espectro de FORS de malaquite do ms24, fl60.

Bibliografia consultada:

- MARANI, D., *Alkaline Precipitation and aging of Cu (II) in the presence of sulfate*, vol. 29, Wat. Res., (1995).
- CORREIA, A. et al., *Characterization of Pousão Pigments and Extenders by Micro-X-ray Diffractometry and Infrared and Raman Microspectroscopy*, Anal. Chem., vol. 80, No. 5 (2008), pp 1482.
- BEEL, I. M. et al, *Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- @? 1850 AD)*, vol. 53, Spectrochim. Acta Part A, (1997), pp 2159.
- MOURA, L. et al., *A study on Portuguese Manuscript Illumination: The Charter of Vila Flor (Flower Town), 1512*, vol. 8, J. Cult. Heritage, (2007), pp 299.
- WINTER, J., *East Asian Paintings. Materials, Structures and Deterioration Mechanisms*, Archetype Publications Ltd., (2008).
- MATTEI, E. et al., *Raman spectroscopic analysis of azurite blackening*, vol.39, J. Raman Spectrosc., (2008), pp 302.
- VILA, A., et. al, *Chemical composition of contemporary black printing inks based on infrared spectroscopy: Basic information for the characterization and discrimination of artistic prints*, vol. 591, Anal. Chim. Acta, (2007), pp 97.
- MIYAZAWA, T., BLOUT, E.R., *The Infrared Spectra of Polypeptides in Various Conformations: Amide I and II Bands*, vol.83, J. Am. Chem. Soc., (1961), pp 712.
- HUMMEL, D., *Atlas of plastic additives – analysis by spectrometric methods*, Springer: Berlin (2002).

- BURGIO, L., CLARK, R., *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, vol.57, Spectrochim. Acta Part A, (2001), pp 1491.
- GILBERT, B. et al, *Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy*, 128, Analyst, (2003), pp 1213.

Anexo IV – Ficha de diagnóstico do estado de conservação

IV.1 Identificação

Designação

Título: Livro de horas, cofre nº 24

Cota/nº inventário: Cofre nº 24

Categoria: Livros de horas

Tipologia: Códice manuscrito

Autor ou atribuição/origem: Desconhecido, pois o códice não se encontra assinado, nem existe qualquer referência documental a este respeito.

Centro / local de execução: Desconhecido. No entanto, sabe-se que é proveniente de França.

Carimbo:

Nº de tipologias: 1

Relativo a: Biblioteca do Palácio Nacional de Mafra

Data de execução: ca. de 1420/ ca. de 1470

Época/estilo: Corpus original data do início do século XV. Tem três fólios acrescentados posteriormente, fólios 39v, 112 e 153, que datam de 2ª metade do século XV.

A encadernação é posterior, com características que apontam o final do século XVIII e início do século XIX.

Dimensões: Larg.: 197 mm x Alt.: 135 mm x Esp.: 50 mm.

Proveniência: Biblioteca do Palácio Nacional de Mafra.

Localização anterior: Cofre número 24 da sala anexa à Biblioteca do Palácio Nacional de Mafra. Não existe controlo ambiental, e esta sala sofre ainda com a variação de humidade relativa e temperatura baixa do exterior.

Localização futura: Cofre número 24 da sala anexa à Biblioteca do Palácio Nacional de Mafra.

Função original: Livro de Horas.

Função actual: Latente, uma vez que este códice se encontra numa fase de análise e tratamento. Mas futuramente terá como principal função a consulta e exposição.

IV.1.1 Encadernação

Tipo de encadernação: Cosida e colada.

Costura: Linho ou cânhamo (estas duas fibras de origem vegetal têm características comuns às duas) (ver Figura IV.1) [1]. Costura estilo (francesa) sobre nervos salientes.



Figura IV.1: Fio de linho/cânhamo do fio de costura.

Tipo de empaste: O nervo entra por dois orifícios e desfarela na frente da pasta.

Tranchefila: É inexistente. No entanto, encontraram-se três fragmentos de diferentes fibras com as cores: amarela, vermelha e verde.

Fio

Cor: Amarela, vermelha e verde.

Material: amarela: seda;

vermelha: linho ou cânhamo;

verde: seda (ver Figuras IV.2-IV4) [1].

Nervo

Cor: Beje

Material: Linho ou cânhamo (ver Figura IV.5) [1].

Espessura: 35 mm



Figura IV.2: Fio de seda da tranchefila amarela.



Figura IV.3: Fio de linho/cânhamo da tranchefila vermelha.

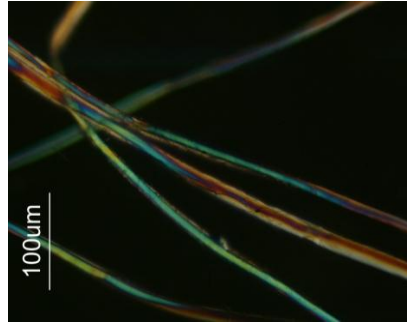


Figura IV.4: Fio de seda, em luz polarizada, da tranchefila verde.

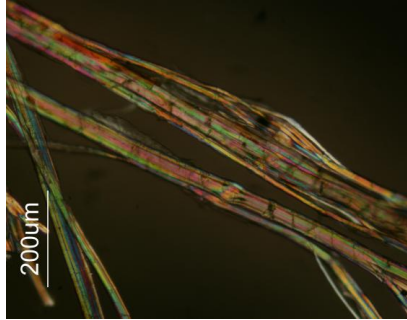


Figura IV.5: Fio de linho/cânhamo dos nervos.

Cobertura: Couro.

Tipo de pele (e curtimenta) e/ou fibra: Pele bezerro
(ver Figura IV.6).

Cor: Castanho.

Decoração: Técnica do pontead.

Rótulos:

Número: 1

Descrição: Hevres De Votes

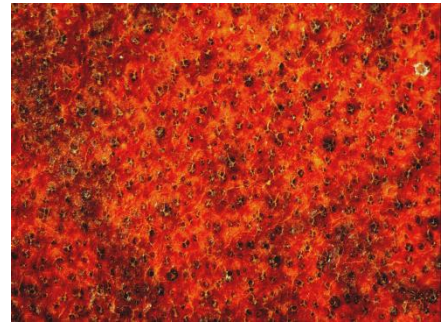


Figura IV.6: Detalhe da cobertura da encadernação do ms24.

Pastas: Duas camadas de cartão prensado, com fibras e linho/cânhamo (ver Figuras IV.7 e IV.8) [1], com arestas não polidas.

Espessura: Frente: 40,2 mm; verso: 38 mm.

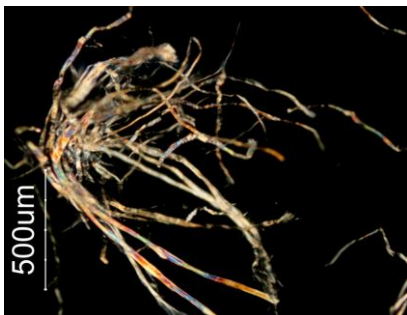


Figura IV.7: Fio de linho/cânhamo do cartão das pastas.

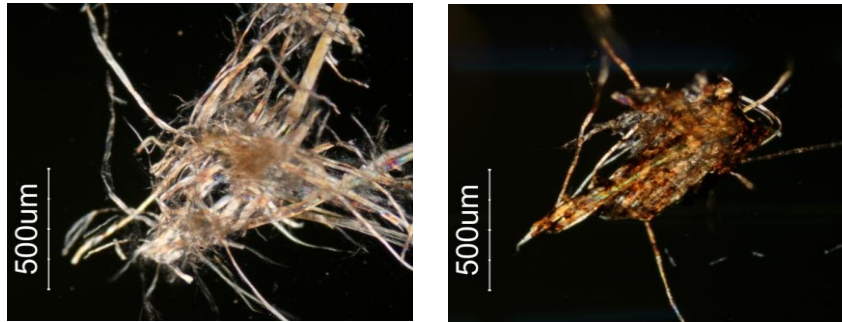


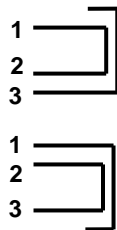
Figura IV.8: Fibras do cartão das pastas com ausência de sais de alumínio (esquerda) e amido (direita).

IV.1.2 Corpo do livro e guardas

Paginação

Número de guardas: Duas guardas (volante-espelho) e duas meias guardas volante (não são originais).

Esquema com as guardas do manuscrito 24:

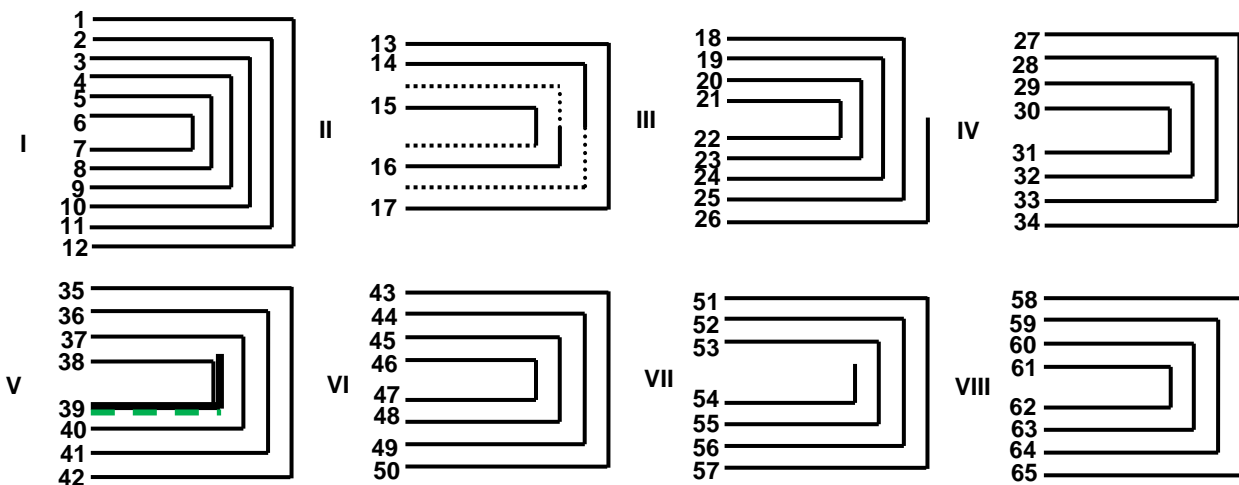


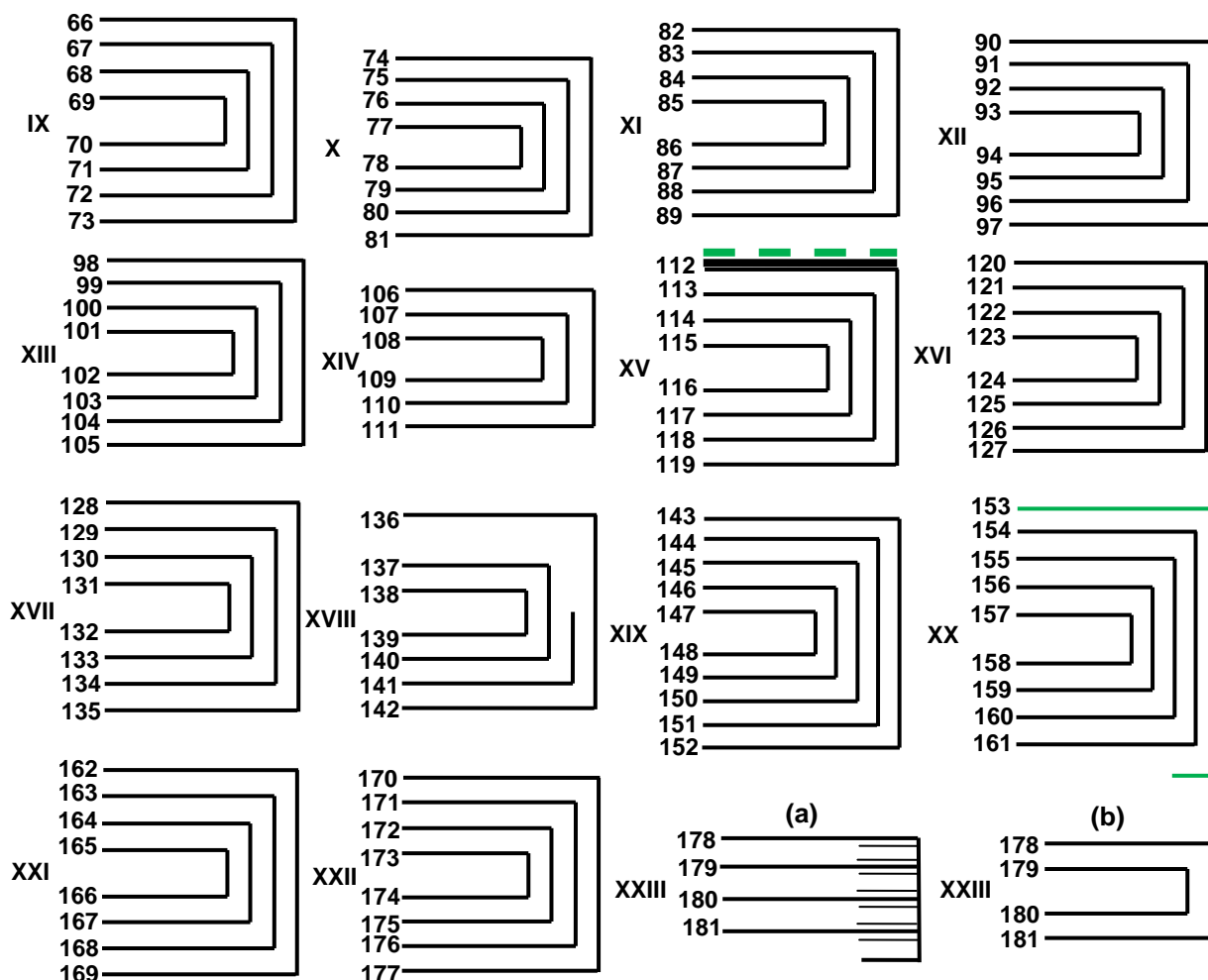
Cadernos: Vinte e três (o último encontra-se colado).

Número de páginas: Cento e oitenta e um

Número iluminuras/gravuras: Catorze

Esquema com as guardas do manuscrito 24:





Observações: O códice é composto por vinte e três cadernos com cento e oitenta e um fólios em pergaminho. Foram alterados cinco cadernos: foram removidos três fólios do caderno II, não existindo continuidade a nível do texto. Neste caso, serão adicionados três fólios de pergaminho (linha tracejada); nos cadernos V e XV foi removido um fólho e acrescentado outro mais grosso em seu lugar (linha grossa preta) com recortes de iluminuras em pergaminho coladas sobre estes (linha verde tracejada); no caderno XX, foi retirado um fólho original e acrescentado outro mais grosso (linha verde); no caderno XXIII, existiam quatro fólhos separados e colados pela zona dos festos (a). Após a intervenção estes uniram-se para criar dois bifólhos (b). Os cadernos III, VII e XVII apresentam continuidade, ao nível do texto, tendo sido concebidos originalmente com ausência de um fólho.

Suporte

Cor: Papel amarelado

Pergaminho: Velino

Espessura: 0,15 mm.

Guardas: Quatro guardas em papel de fabrico manual, adicionadas na altura da última encadernação, com presença de sais de alúmen (ver Figura IV.9). Este manuscrito apresenta quatro papéis com filigranas distintas e não combináveis (ver Figuras IV.10-IV.13). Numa delas,

encontramos na referência dos papéis de produção genovesa (ver Figuras 11 (b), (c) e (d)) e noutra um brasão coroado (ver Figura 12), semelhante ao brasão monárquico português.

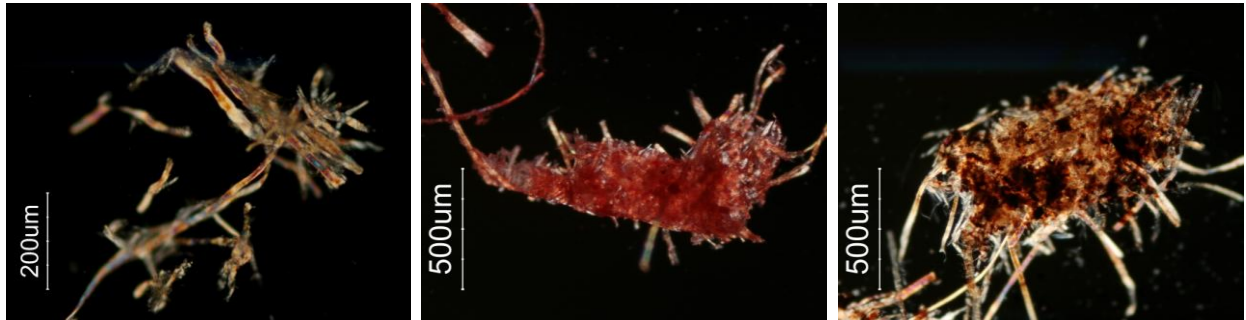


Figura IV.9: Fibras de linho/cânhamo (esquerda) das guardas com presença de sais de alumínio (centro) e ausência de amido (direita).



Figura IV.10: Marca de água da primeira guarda-volante.

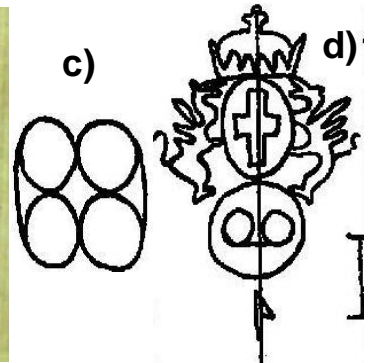


Figura IV.11: Marcas de água da primeira guarda volante-espelho. A marca b) pertence às referências dos papéis de produção genovesa. As marcas c) "Quattro cerchi tangenti", 1323, e d) "Scudo di Genova", 1629-1675, pertencem às filigranas do arquivo Gênova. [2]



Figura IV.12: Marca de água da última guarda-volante, semelhante ao brasão da bandeira monárquica Portuguesa [3].



Figura IV.13: Marcas de água, flor-de-lis coroada, da última guarda volante-espelho.

Texto

Manuscrito: Todas as páginas são escritas manualmente.

Tinta Ferrogálica: Todas as páginas, referentes ao manuscrito original e o fólho 153 têm a presença de tinta ferrogálica mista de Cu e Fe como meio de escrita. O fólho 112 tem a presença de uma tinta de Fe e Zn (consultar capítulo 2, secção 2.5).

IV.1.3 Encadernação – estado de conservação

Estado de conservação da encadernação

Tabela IV.1: Estado de conservação da encadernação.

	Sujidade geral	Deformação	Desgaste	Destacamentos	Lacunas
Documento geral	1	1	1	1	1
Frente	1	1	1	1	1
Verso	1	1	2	2	1
Lombada	1	2	2	2	2
Pastas	1	1	1	1	1

0 (não se verifica), 1 (presente), 2 (intenso)

Observações: A encadernação apresenta: sujidade superficial; desgaste geral nas pastas com ausência de cartão e pele, nomeadamente na lombada e cantos; orifícios provocados por insectos; deformações no corpo do livro, originadas pelo espaço insuficiente da encadernação (ver Figuras IV.14 e IV.15).

Tabela IV.2: Estado de conservação da linha de costura.

	Falta	Sujidade geral	Deformação	Desgaste	Fissuras
Costura (Visível interna)	2	1	2	2	2

0 (não se verifica), 1 (presente), 2 (intenso)

Tabela IV.3: Estado de conservação da linha de costura.

	Cadernos		Linhas Quebradiças/fatigadas	Linhas quebradas	Lacunas
	Lassos (qtdd)	Soltos (qtdd)			
Costura (Visível interna)	(9)	(14)	2	2	2

0 (não se verifica), 1 (presente), 2 (intenso)

Observações: Ao nível da costura, actualmente esta é praticamente inexistente. A linha de costura que hoje encontramos a fixar os cadernos, passa nos mesmos pontos que outrora haveria passado. Estes orifícios são mais largos porque alguns dos pontos mais próximos uniram-se com a degradação, encontrando-se lacunas na zona dos festos.



Figura IV.14: Desgaste e lacunas na frente e verso da encadernação do manuscrito 24.



Figura IV.15: Deformação e lacunas visíveis no pé (esquerda) e lacunas e desgaste na lombada do manuscrito 24 (direita).

IV.1.4 Corpo do livro e guardas – estado de conservação

Costura dos cadernos

Tabela IV.4: Estado de conservação da costura dos cadernos.

Bifólios soltos	2	Fólios em falta (qtdd)	(3)
Bifólios lassos	2		

0 (não se verifica), 1 (presente), 2 (intenso)

Observações: O códice, em análise, encontrava-se desmantelado, estando os bifólios lassos e/ou soltos. Existem três bifólios que estão truncados no caderno II.

Tabela IV.5: Estado de conservação dos fólios e guardas.

Sujidade superficial	1	Sujidade profunda	1	Ondulação	1
Vincos	1	Manchas variadas	1	Rasgões	1
Lacunas	1	Linhas de maré	0	Quebradiço (oxidação/hidrólise)	1
Encarquilhamento	1	Insectos	1	Anotações	1

0 (não se verifica), 1 (presente), 2 (intenso)

Observações: Nos fólios observou-se sujidade superficial, sobretudo na zona dos festos que se encontram quebradiços e amarelecidos devido às colas oxidadas; lacunas, na zona dos festos, originadas pela passagem da costura pelos orifícios; e em menor quantidade rasgões nas margens dos fólios, originadas provavelmente devido ao uso. Também é evidente o desgaste e rasgos nas guardas, assim como sujidade superficial. Visualiza-se, geralmente, em todos os fólios manchas variadas, ondulações e encarquilhamentos provavelmente devido a oscilações de HR. Todo o código apresenta diversas anotações, desde a paginação a lápis de grafite e outras anotações mais curtas a caneta esferográfica na primeira guarda (volante-espelho). (ver Figuras IV.16-IV.23)

Tintas

Tabela IV.6: Estado de conservação das tintas.

Destacamento	2	Desgaste	1
Desvanecimento	1	Migração para fólios adjacentes	0

0 (não se verifica), 1 (presente), 2 (intenso)

Observações: Ao nível do texto, observa-se algum desvanecimento da tinta de escrever e os pigmentos têm como principal problema a fraca adesão das camadas pictóricas ao suporte (ver Figura IV.24).



Figura IV.16: Orifícios na zona do fecho, originados pela passagem da costura. Manuscrito aberto no fólio 36.

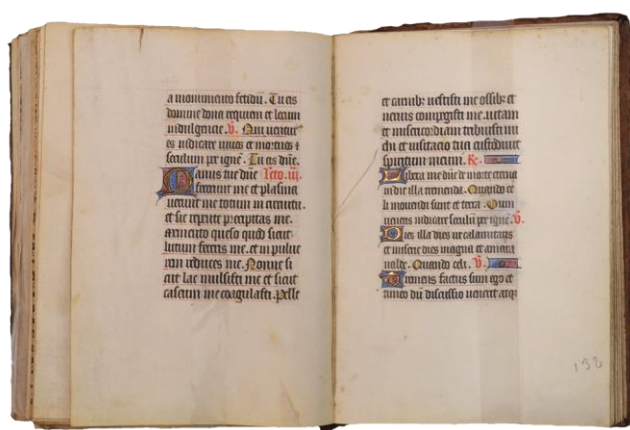


Figura IV.17: Rasgões nas margens do fólio e quebra da costura. Manuscrito aberto no fólio 138.



Figura IV.18: Fólio truncado. Manuscrito aberto no fólio 15.



Figura IV.19: Cadernos soltos com ausência de costura. Manuscrito aberto no fólio 90.

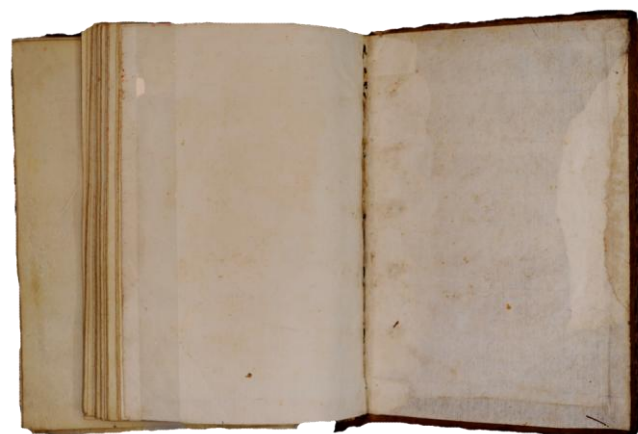


Figura IV.20: Sujidade superficial nas guardas. Manuscrito aberto na última guarda.



Figura IV.21: Desgaste e rasgões na guarda. Manuscrito aberto na primeira guarda-volante.

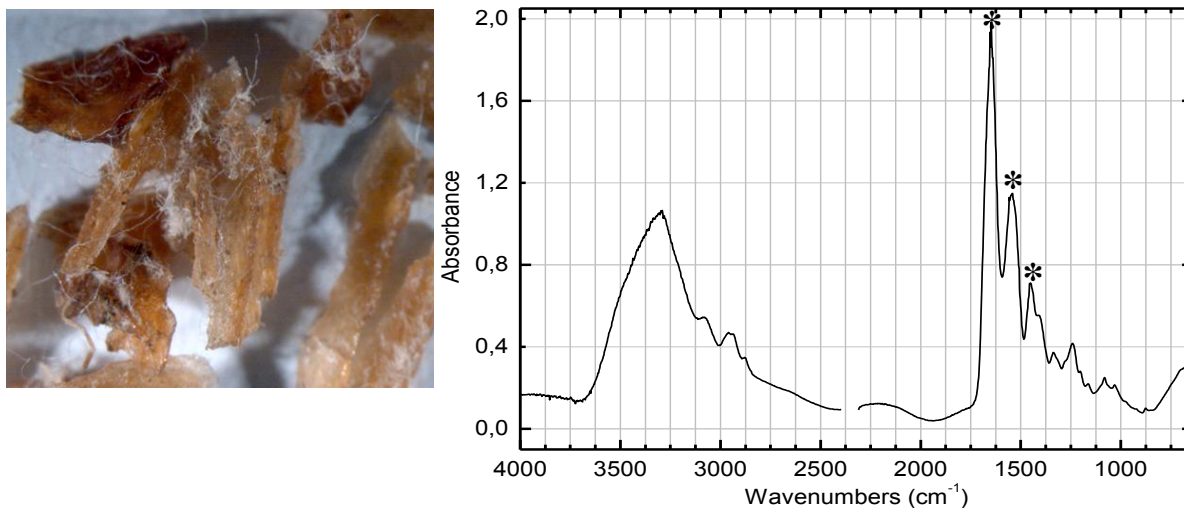


Figura IV.22: Espectro de μ -FTIR de uma cola de origem animal (*) encontrada nos festos dos fólhos e charneira da encadernação.



Figura IV.23: Insecto encontrado morto entre os fólhos do manuscrito. Identificado como uma mosca-doméstica [4].

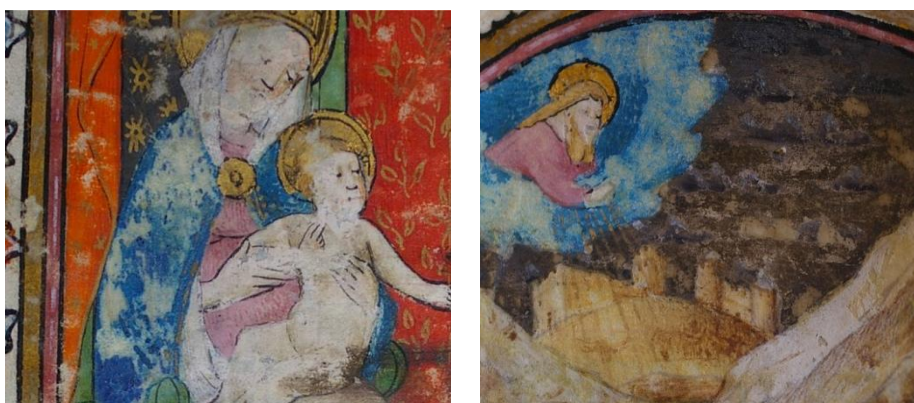


Figura IV.24: Detalhe do destacamento da camada pictórica da iluminura do fl17v, ms24 (esquerda) e do fundo de prata escurecido do fl90, ms24 (direita).

Bibliografia e sites consultados:

- SSKO M. e PHAFFLI I; *Fiber Atlas: Identification of Papermaking Fibers*; Springer Series in Wood Science, Alemanha, (1995).
- Site <http://www.labo.net/briquet/> [Acedido em 19 de Setembro de 2012].
- Site <http://realfamiliaportuguesa.blogspot.pt/2011/04/monarquia-e-tradicao.html> [Acedido em 19 de Setembro 2012].
- CANEVA G., et al; *Biology in the Conservation of Works of Art*; Iccrom Ed. Roma, (1991).

Anexo V – Protótipo

Tabela V.1: Fases da execução do protótipo.

1 – Preparação para a costura					
Produção dos cadernos e tosquia	Produção das guardas e tosquia		Perfuração dos cadernos e guardas		Costura
Papel imitação pergaminho Esquadro e régua X-acto	Papel Esquadro e régua X-acto		Furador		Linha de algodão Aglhas curvas Tear
2 – Corpo do livro					
Costura do transfil	Encolagem do lombo	Arredondamento do lombo	Endorso e encaixe	Colocação dos nervos	Reforço do lombo
Duas linhas de algodão: branca e amarela Aglhas curvas	Cola PVA Mesa de encaixe	Martelo Mesa de encaixe	Mesa de encaixe	Nervos de cânhamo	Papel Chinês
3 - Cobertura					
Rectificação das seixas	Montagem e perfuração das pastas		Desbaste da pele		Cobertura das pastas
Lixa	Cartão prensado Furador		Chifra Bisturi		Pele inteira de bezerro Cola de amido



Figura V.1: Costura tipo (francesa) sobre nervos (esquerda) e tranchefila do protótipo (direita).

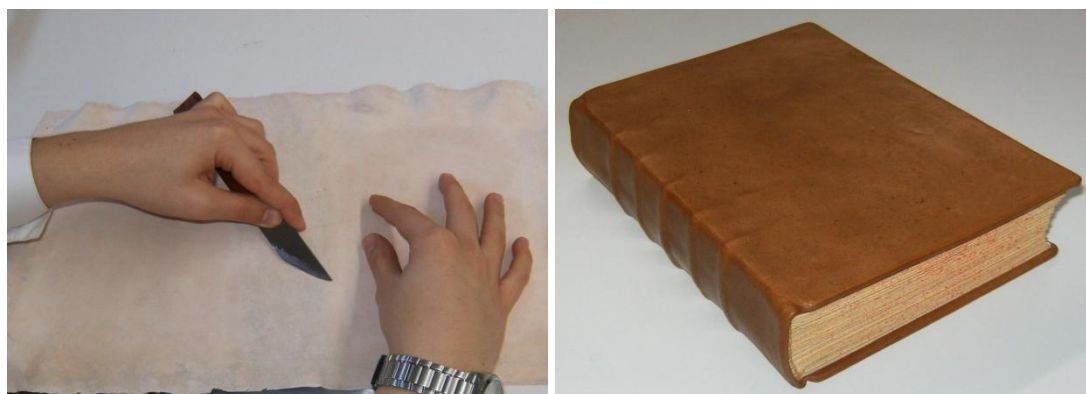


Figura V.2: Desbaste da pele da encadernação (esquerda) e resultado final do protótipo (direita).

Bibliografia consultada:

- ADAM, C., *Restauration des manuscrits et des livres anciens*, Puteaux, France, (1984).
- FREITAS, M. B. L., *Manual do Encadernador*, Lisboa: A Arte do Livro, Edinova, (1937).

Anexo VI – Tratamento

Tabela VI.1: Fases do tratamento realizado.

1 – Corpo do livro				
Limpeza mecânica	Limpeza química (festos)	Reforço dos festos (bifólios interiores)	Reforço dos festos (bifólios exteriores)	Planificação
Smoke sponge Pincel Japonês Bisturi/espátula	50% H ₂ O e 50% CH ₃ CH ₂ OH Cotonete	Colagénio sintético Cola de amido	Pergaminho desbastado Cola de amido	Pesos Prensa Humidificador- ultrassónico
2 – Guardas				
Limpeza mecânica	Limpeza química	Reforço das guardas	Planificação	
Smoke sponge Pincel Japonês	Banho água temp. ambiente Banho água morna (<40°) Hidróxido de cal	Papel Japonês Cola de amido	Prensa	
3 - Encadernação				
Desmontagem da encadernação	Protecção da encadernação	Limpeza mecânica		
X-acto Esquadro	Klucel G Pincel	Bisturi/espátula		

Anexo VII – Testes de colorimetria

Tabela VII.1: Resultados dos parâmetros CIELab de nove áreas das guardas em papel, antes e após a limpeza mecânica e química.

	<i>Antes limpeza</i>			<i>Após limpeza</i>		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
1	89,29	3,15	11,24	93,31	2,63	9,38
2	89,26	3,28	10,95	92,62	2,79	9,79
3	88,89	2,82	9,68	93,86	2,33	8,38
4	87,19	3,01	10,94	91,26	1,12	5,51
5	87,88	3,98	13,45	90,33	1,32	6,53
6	87,05	1,55	7,37	91,29	1,11	5,61
7	84,96	2,66	9,07	93,48	2,48	9,09
8	85,57	2,75	9,31	93,7	2,48	8,9
9	85,79	2,94	9,63	93,83	2,49	9,2
Média	87,32	2,9	10,18	92,63	2,08	8,04
Desv.P.	1,64	0,64	1,71	1,3	0,7	1,7

Modelo CIELab: Parâmetros Luminosidade (L*): 0 (preto) ao 100 (branco); Parâmetros Cor: a*: -60 (cor verde) a 60 (cor vermelha); b*, -60 (cor azul) a 60 (cor amarela).

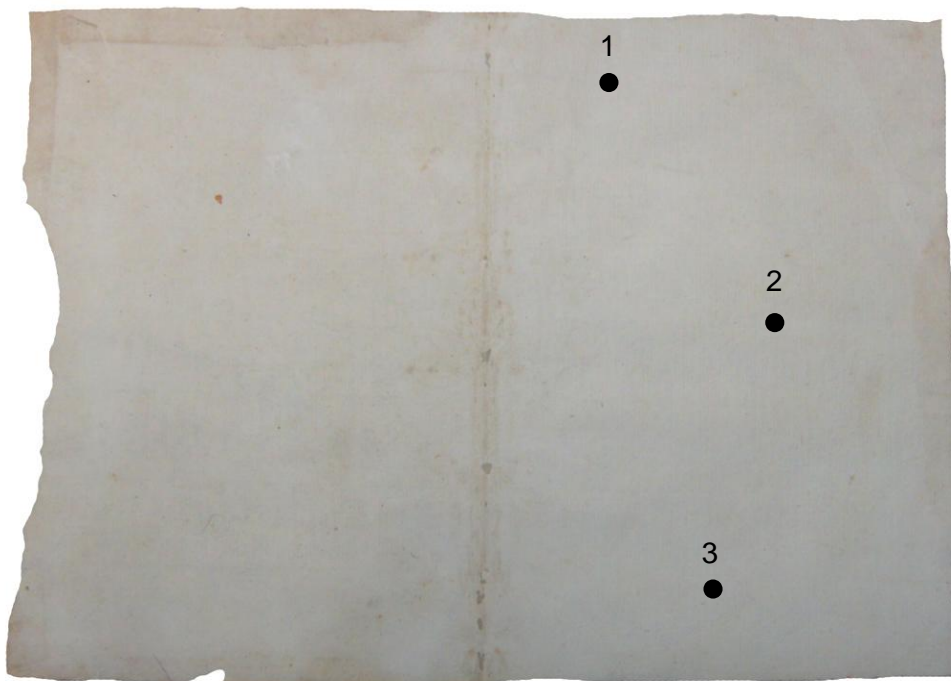


Figura VII.1: Mapeamento dos testes de colorimetria antes e após intervenção de limpeza no verso da última guarda (espelho-volante).

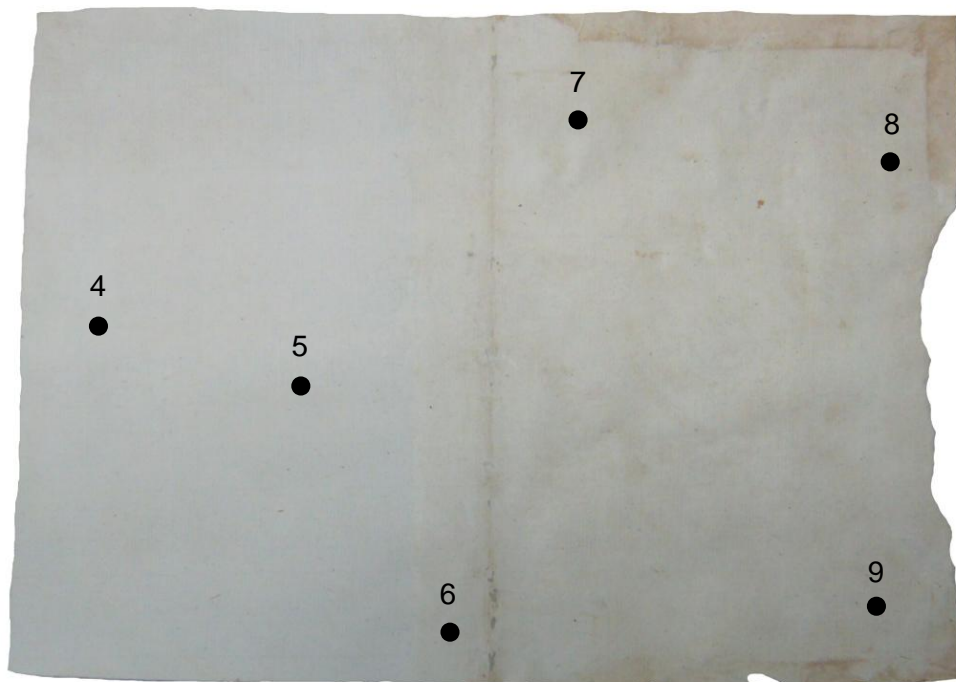


Figura VII.2: Mapeamento dos testes de colorimetria antes e após intervenção de limpeza na frente da última guarda (espelho-volante).

Bibliografia e sites consultados:

- Site <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=cielab> [Acedido em 17 Setembro 2012]
- JOHNSTON-FELLER, R.; *Color Science in the Examination of Museum Objects - Nondestructive Procedures*, United States of Amrecia: The Getty Conservations Institute, (2001).

Anexo VIII – Acondicionamento



Figura VIII.1: Caixa de acondicionamento em cartão *acid-free* do manuscrito 24.

Anexo IX – Paleta dos Livros de Horas do Palácio Nacional de Mafra

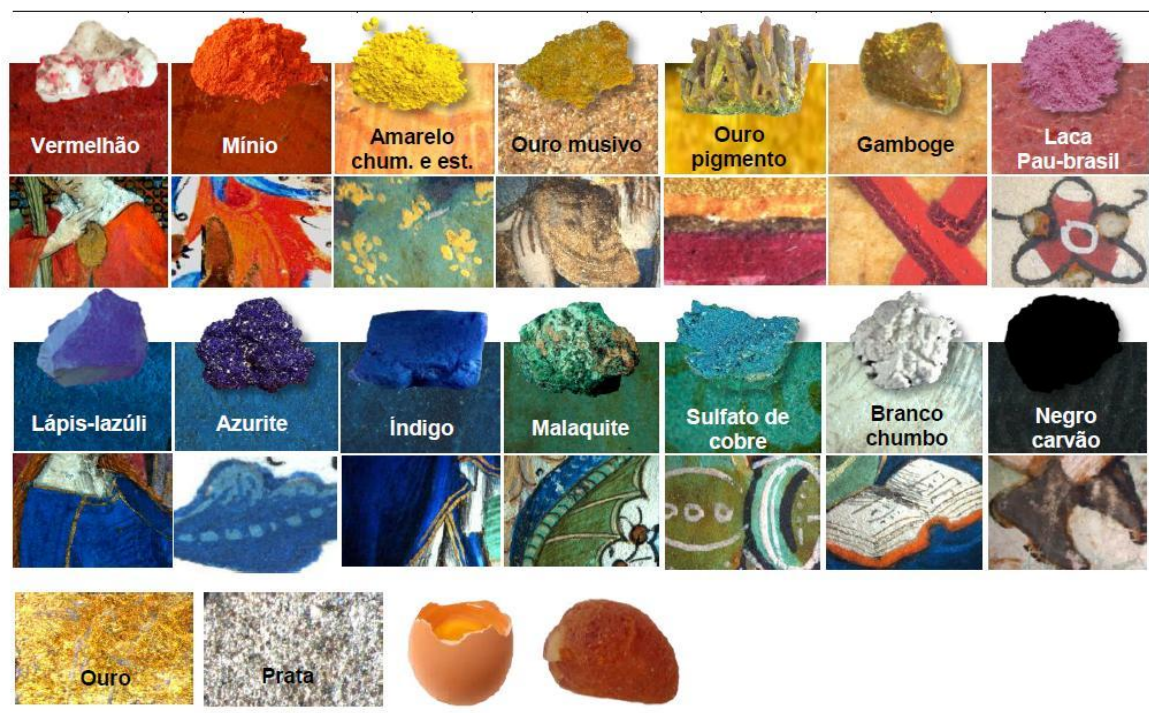


Figura IX.1: Paleta dos livros de horas 22, 23 e 24 do Palacio Nacional de Mafra.